АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

69638—72866

*

№ 21 1958
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский поселок, д. 42-Б

REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

EDITOR: ***V. V. Serpinsky***

EDITORIAL BOARD: ***D. A. Bochvar, V. V. Kafarov, W. L. Kretovich, D. N. Kursanov, K. S. Topchiev, N. A. Fuchs***

EXECUTIVE SECRETARY ***E. A. Terentjeva***

CONTENTS

Editorial Office: Moscow, D-219, Baltijsky poselok, 42-B

Р

Рефер

МЕ

69638. С
Постано
тября 1
№ 250,
Пленум
1959 года
дня: «Ко
ства СССР
69639. I
ускорен
пром-ст
69640. I
одна из
дач. М
9—21
69641. У
ленност
гресса
Стандар
69642. Р
дачи хи
хим. ж.
69643. З
ленност
Коммун
69644. В
ность в
Казахст
69645. В
тически
№ 6, 13
69646. А
химии.
ral heri
Sci. Rev
Краткий
начальное
в эпоху и
Приведен
тем же п
69647. К
Алиев
ин-та, 1
Историч
времени).
байджанск

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 69638—72866 № 21 10 ноября 1958 г.

I

(Рефераты 69638—70727)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

69638. **О созыве внеочередного XXI съезда КПСС. Постановление Пленума ЦК КПСС, принятое 5 сентября 1958 года.** Газета «Правда», 1958, 7 сентября, № 250, 1

Пленум ЦК КПСС постановил созвать 27 января 1959 года внеочередной XXI съезд КПСС с повесткой дня: «Контрольные цифры развития народного хозяйства СССР на 1959—1965 гг.»

69639. **Развивать химическую промышленность ускоренными темпами. Уваров Г. В.,** Хим. пром-сть, 1958, № 4, 197—200

69640. **Развитие химической промышленности — одна из важнейших хозяйственно-политических задач. Мезенцев В.,** Вопр. экономики, 1958, № 6, 9—21

69641. **Ускоренное развитие химической промышленности — важнейший фактор технического прогресса народного хозяйства. Поволоцкий Л. И.,** Стандартизация, 1958, № 3, 3—6

69642. **Решения майского пленума ЦК КПСС и задачи химиков Украины. Киприанов А. И.,** Укр. хим. ж., 1958, 24, № 3, 287—291

69643. **За ускоренное развитие химической промышленности в республике [Молд. ССР]. Демин М.,** Коммунист Молдавии, 1958, № 6, 8—11

69644. **Всемерно развивать химическую промышленность в республике. Подъячев Ю.,** Народное х-во Казахстана, [КазССР]. 1958, № 5, 22—28

69645. **Всемерно развивать промышленность синтетических материалов. Бушуев В.,** План. х-во, 1958, № 6, 13—26

69646. **Алхимия как часть культурного наследия химии. Шеппард** (Alchemy: its part in the cultural heritage of chemistry. Sheppard H. J.), School Sci. Rev., 1957, 38, № 135, 204—211 (англ.)

Краткий очерк по историч. периодам (зарождение и начальное развитие; переходный период — алхимия в эпоху ислама; алхимия в Европе; упадок алхимии). Приведен рекомендательный список литературы по тем же периодам. Д. Т.

69647. **К истории лекарствоведения в Азербайджане. Алиев Р. К., Дамиров И. А.,** Сб. тр. Азерб. мед. ин-та, 1957, 4, 85—94

Исторический очерк (от древних времен до нашего времени). Приведен ряд сведений из сочинений азербайджанских поэтов и ученых. Д. Т.

69648. **История эндокринологии от древних времен до XVIII века. Копельман** (L'histoire de l'endocrinologie depuis l'antiquité jusgu'au XVIII-t siecle. Copelman Louis S.), Rev. pathol. gén. et physiol. clin., 1957, 57, № 685, 220—225 (франц.)

Библ. 20 назв. Д. Т.

69649. **Материалы к истории развития науки об осадочных породах в СССР. Швецов М. С.,** В сб.: Очерки по истории геол. знаний. Вып. 6. М., АН СССР, 1958, 97—237

Дооктябрьский период. Выделение петрографии осадочных пород (ОП) в самостоятельную науку (послеоктябрьский период). Направления науки об ОП в Советском Союзе (зарождение, успехи, современное состояние). Успехи русской и советской науки в изучении состава, строения и происхождения ОП. Библ. 438 назв. Приведены портреты: Я. В. Самойлова (1870—1925), А. В. Казакова (1888—1950), П. Я. Армашевского (1851—1919), В. П. Батурина (1902—1945), В. И. Вернадского (1863—1945), П. А. Земятченского (1856—1942), Б. Б. Полынова (1877—1952), С. Ф. Малявкина (1876—1937), В. Н. Чирвинского (1883—1942), М. Э. Ноинского (1875—1932), Н. А. Головкинского (1834—1897), А. Д. Архангельского (1879—1940). Д. Т.

69650. **Азотная промышленность Польши в период 1917—1947 гг. Павликовский** (Krajowy przemysł azotowy w okresie lat 1917—1947. Pawlikowski Stefan), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 208—215 (польск.; рез. русск., англ.)

69651. **Десять лет фармацевтической промышленности Словакии. Тамхина** (Desat' rokov farmaceutického priemyslu na Slovensku. Tamchyna Jozef), Farmácia, 1955, 24, № 7, 193—197 (словац.)

Очерк развития за 1945—1955 гг. Д. Т.

69652. **Связи А. П. Эльтекова с русскими химиками. Разумовский В. В.,** Укр. хим. ж., 1958, 24, № 3, 409—412

По архивным материалам приводятся выдержки из отзывов об А. П. Эльтекове (1846—1894; видный химик-органик, профессор Харьковского и Киевского ун-тов) и его научных работах Г. И. Лагермарка, А. М. Бутлерова, В. В. Марковникова, Н. Н. Бекетова. Д. Т.

69653. **Чарльз Фредерик Чандлер. Хиксон** (Charles Frederick Chandler. Hixson Arthur W.), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 10, 499—506 (англ.)

Очерк разносторонней пионерской деятельности Ч. Ф. Чандлера (1837—1925) в области хим. и инж.-хим. образования, прикладной, (в частности, промышленной) химии, общественного здравоохранения и хим. законодательства; отмечена его роль в основании Амер. хим. об-ва и первых хим. журналов в США; приведен портрет. Д. Т.

69654. **Памяти академика Николая Дмитриевича Зелинского.** Зелинская Н., Химия в школе, 1958, № 4, 75—77

Краткий отчет о торжественном открытии 18 февраля 1958 г. мемориального кабинета-музея Н. Д. Зелинского в старом здании Московского ун-та. Д. Т.

69655. **Заседание, посвященное памяти В. И. Вернадского. (95-я годовщина со дня рождения).** Герасимовский В. И., Геохимия, 1958, № 3, 283—284

Краткая информация о расширенном заседании Ученого совета Ин-та геохимии и аналитич. химии АН СССР 12 марта 1958 г. Д. Т.

69656. **Ян Завидзкий.** Юзефович (Jan Zawidzki (1866—1928). Józefowicz Edward), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 305—308 (польск.; рез. русск., англ.)

Краткий очерк научной и научно-организационной деятельности Я. Завидзкого (1866—1928), профессора неорганич. химии Варшавского политехнич. ин-та, основателя журнала Roczn. chem. Приведены список трудов и портрет. Д. Т.

69657. **Станислав Пилят и Ева Нейман-Пилятова.** Дорабяльская, Киселёв (Stanisław Pilat (1881—1941) i Ewa Neyman — Pilatowa (1909—1945). Dorabialska Alicja, Kisielow Włodzimierz), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 278—282 (польск.; рез. русск., англ.)

Очерк деятельности профессора Львовского политехнич. ин-та С. Пилята (1881—1941), исследователя в области химии нефти и технологии нефтепереработки и его сотрудницы Е. Нейман-Пилятовой (1909—1945), зав. кафедрой технологии нефти и жидкого топлива Вроцлавского политехнич. ин-та и ун-та, а также Шлёнского политехнич. ин-та в Гливице. Приведены списки трудов и портреты. Д. Т.

69658. **Казимеж Клинг.** Венцлавек (Kazimierz Kling (1885—1943). Więcławek Bonifacy), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 261—263 (польск.; рез. русск., англ.)

Краткий очерк научной деятельности К. Клинга (1885—1943), профессора Львовского и Варшавского политехнич. ин-тов, директора Хим. исследовательского ин-та в Варшаве, многолетнего редактора журнала Przem. chem., исследователя в области химии природных газов, угля и жидкого топлива. Приведены список трудов и портрет. Д. Т.

69659. **Казимеж Смоленский.** Порейко (Kazimierz Smoleński (1876—1943). Porejko Stanisław), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 282—287 (польск.; рез. русск., англ.)

Краткий очерк деятельности проф. К. Смоленского (1876—1943), зав. кафедрой технологии углеводов и общей органич. технологии Варшавского политехнич. ин-та, видного технолога и исследователя в области сахарного произ-ва и нефтепереработки. Приведены список трудов и портрет. Д. Т.

69660. **Валенты Доминик.** Лейко (Walenty Dominik (1891—1944). Leyko Zygmunt), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 253—256 (польск.; рез. русск., англ.)

Краткий очерк жизни и деятельности В. Доминика (1891—1944), профессора неорганич. химии Главного с.-х. училища в Варшаве. Приведен список трудов и портрет. См. также РЖХим, 1957, 21837. Д. Т.

69661. **Мечислав Центнершвер.** Лазневский (Mieczysław Centnerszwer (1874—1944). Łaźniewski Mikołaj), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 246—251 (польск.; рез. русск., англ.)

Краткий очерк жизни и деятельности М. Центнершвера (1874—1944), профессора физ. химии Варшавского ун-та. Приведены список трудов и портрет. Д. Т.

69662. **Людвик Шперль.** Минчевский (Ludwik Szperl (1879—1944). Minczewski Jerzy), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 290—292 (польск.; рез. русск., англ.)

Краткий очерк деятельности Л. Шперля (1879—1944), профессора органич. химии Варшавского политехнич. ин-та. Приведены список трудов и портрет. См. также РЖХим, 1956, 70764. Д. Т.

69663. **Казимеж Яблчинский.** Яблчинская-Енджеевская (Kazimierz Jabłczyński (1869—1944). Jabłczyńska—Jędrzejewska Hanna), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 256—260 (польск.; рез. русск., англ.)

Воспоминания о К. Яблчинском (1869—1944), профессоре неорганич. химии Варшавского ун-та. Отмечена его деятельность по организации польского ун-та в Варшаве в 1915 г., приведен портрет. Жизнеописание и библиографию трудов см. Roczn. chem., 1949, 23, 349. Д. Т.

69664. **Тадеуш Кучинский.** Кучинская, Павликовский (Tadeusz Kuczyński (1890—1945). Kuczyńska Maria, Pawlikowski Stefan), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 263—267 (польск.; рез. русск., англ.)

Краткий очерк научной, технич. и педагогич. деятельности Т. Кучинского (1890—1945), профессора неорганич. хим. технологии Львовского политехнич. ин-та. Приведен список научных трудов и портрет. Жизнеописание см. Przegl. chem., 1946, 4, 3. Д. Т.

69665. **Лех Суховяк.** Пфанхаузер (Lech Suchowiak. Pfanhauser Jerzy), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 289—290 (польск.; рез. русск., англ.)

Заметка о д-ре Л. Суховяке (ум. 1945), адъюнкте кафедры общей химии Варшавского политехнич. ин-та, многолетнем секретаре редакции журнала Przem. chem. Д. Т.

69666. **Игнаци Мосцицкий.** Василевский (Ignacy Mościcki (1867—1946). Wasilewski Ludwik), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 273—278 (польск.; рез. русск., англ.)

Очерк деятельности проф. И. Мосцицкого (1867—1946), крупного исследователя, технолога и промышленного деятеля в области азотной пром-сти. Приведены список трудов и портрет. Д. Т.

69667. **Эдвард Сухарда.** Бобранский (Edward Sucharda (1891—1947). Bobrański Bogusław), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 287—289 (польск.; рез. русск., англ.)

Краткий очерк деятельности Э. Сухарда (1891—1947), профессора органич. химии во Львовском и Вроцлавском политехнич. ин-тах, исследователя в области органич. синтеза. Приведены список трудов и портрет. Д. Т.

69668. **Михал Хоронжий.** Рога (Michał Chorąży (1904—1948). Roga Błażej), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 251—253 (польск.; рез. русск., англ.)

Краткий очерк жизни и деятельности М. Хоронжего (1904—1948), исследователя в области хим. технологии угля (Хим. исследовательский ин-т, Варшава; Ин-т хим. пром-сти в Гливицех). Приведен портрет. Д. Т.

69669. **Мариан Свидерек.** Порейко (Marian Swiderek (1897—1949). Porejko Stanisław), Przem.

chem. 1958, 37, № 4, 292—293 (польск.; рез русск., англ.)

Краткий очерк деятельности М. Свидерека (1897—1949), профессора органич. технологии Варшавского политехнич. ин-та, организатора Главного ин-та промышленной химии в Варшаве. Жизнеописание см. Roczn. chem., 1950, **24**, 43; труды см. Przem. chem., 1949, 5(21), 571; Chemik, 1949, № **11**, 10. Д. Т.

69670. **Юзеф Завадзкий. Бретшнайдер, Вейхерт** (Józef Zawadzki (1886—1951). Bretsznajder Stanisław, Weychert Stefan), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 298—305 (польск. рез. русск., англ.)

Очерк научной деятельности Ю. Завадзкого (1886—1951), профессора неорганич. технологии Варшавского политехнич. ин-та. Приведены список трудов и портрет. См. также РЖХим, 1955, 15656. Жизнеописание см. Roczn. chem., 1951, **25**, 147. Д. Т.

69671. **Эугениуш Бергер. Трепка** (Eugeniusz Berger (1882—1952). Trepka Edmund), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 245—246 (польск.; рез. русск., англ.)

Краткий очерк жизни и деятельности Э. Бергера (1882—1952), профессора неорганич. хим. технологии Лодзинского политехнич. ин-та, Приведены список трудов и портрет. Д. Т.

69672. **Карл Кристиан Андерсен.**— (Carl Christian Andersen.—) Kgl. noske videnskab. selskabs forhandl., 1955, 28, № 24, 128—132 (норв.)

Некролог К. К. Андерсена (1903—1955), профессора химии древесины Норвежского высш. технич. уч-ща. Приведены список трудов и портрет. Д. Т.

69673. **Юзеф Щенсный Турский. Тархальский** (Józef Szczęsny Turski (1883—1955). Tarchalski Bolesław), Przem. chem., 1958, **37**, № 4, 293—298 (польск.; рез. русск., англ.)

Очерк научной деятельности Ю. Щ. Турского (1883—1955), профессора Варшавского политехнич. ин-та по отделению технологии угля и волокнистых в-в. Приведен портрет. См. также РЖХим, 1956, 24691, 28083, 49721. Д. Т.

69674. **Генри Клапп Шерман. Кендалл** (Henry Clapp Sherman. Kendall Edward C.), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 10, 510—513 (англ.)

Очерк научной деятельности Г. К. Шермана (1875—1955), профессора Колумбийского ун-та, крупного исследователя в области химии ферментов и витаминов и химии питания. Приведен портрет (стр. 23). См. также РЖХим, 1958, 63343; 1957, 70799. Д. Т.

69675. **Вацлав Леснянский. Павликовский** (Wacław Leśniański (1886—1956). Pawlikowski Stefan), Przem. chem., 1958, **37**, № 4, 267—272 (польск.; рез. русск., англ.)

Очерк жизни и деятельности В. Леснянского (1886—1956), профессора хим. технологии Львовского и Гливицкого политехнич. ин-тов. Приведены список трудов и портрет. См. также РЖХим, 1957, 43598; 1958, 8. Д. Т.

69676. **Профессор М. Дамодаран. Некролог Рамамурти** (Obituary: Professor M. Damodaran. Ramamurti K.), Current Sci., 1958, **27**, № 4, 130 (англ.)

М. Дамодаран (ум. 1957) — видный индийский биохимик, бывший профессор биохимии Мадрасского ун-та и руководитель биохим. отделения Национальной хим. лаборатории (Пуна). Д. Т.

69677. **Перси Сирил Лесли Торн. Уорд** (Percy Cyril Leslie Thorne. 1890—1957. Ward A. M.), Proc. Chem. Soc., 1958, June, 174 (англ.)

Некролог П. С. Л. Торна (1890—1957) — исследователя в области колл. химии, переводчика фундаментальных трудов по неорганич. колл. и аналитич. химии. Д. Т.

69678. **Яков Иосифович Ольшанский. (Некролог). Герасимов Я. И., Шатенштейн А. И.**, Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 5, 1186—1187

См. также РЖХим, 1958, 56337. Д. Т.

69679. **Профессор Леонид Петрович Жеребов. (К 95-летию со дня рождения).**— Бум. пром-сть, 1958, № 5, 6

Заслуженный деятель науки и техники РСФСР профессор Л. П. Жеребов (род 1863) — старейший советский ученый, крупный специалист и исследователь в области теории и практики целлюлозно-бумажной, лесохимической и гидролизной пром-сти. Краткий очерк научной, педагогической и инженерно-технической деятельности. См. также РЖХим, 1955, 36550. Д. Т.

69680. **80-летие профессора Альфреда Бенрата. Клемм, Ринеккер, Шварц, Барт** (Professor Dr. phil. Alfred Benrath zum achtzigsten Geburtstage. Klemm W., Rienäcker G., Schwarz R., Bartl Johann Ambrosius), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, **295**, № 3—4, 153—155 (нем.)

А. Бенрат (род 1878) — бывший профессор Аахенского ун-та (директор Ин-та неорганич. химии и электрохимии), исследователь в области неорганич. и физ. химии и химии комплексных соединений. Краткая биография. Д. Т.

69681. **[Химический институт] «Метан». Трепка** (Metan. Trepka Edmund), Przem. chem., 1958, **37**, № 4, 194—195 (польск.; рез. русск., англ.)

Краткая история основания в 1916 г. во Львове общества «Метан» — первого польского хим. исследовательского ин-та, преобразованного в 1922 г. в Химический исследовательский ин-т в Варшаве. Д. Т.

69682. **Химический исследовательский институт в историческом аспекте. Квятковский** (Chemiczny Instytut Badawczy z perspektywy czterdziestu lat. Kwiatkowski Eugeniusz), Przem. chem., 1958, **37**, № 4, 195—200 (польск.; русск., англ.)

Обзор деятельности Хим. исследовательского ин-та в Варшаве за 1917—1939 гг. Д. Т.

69683. **Основы и направления научно-исследовательских работ I отделения — неорганической промышленности — Химического исследовательского института [Варшава] в 1925—1939 гг. Василевский** (Założenia i kierunki prac naukowobadawczych Działu I Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego w latach 1925—1939. Wasilewski Ludwik), Przem. chem., 1958, **37**, № 4, 204—208 (польск.; рез. русск., англ.)

69684. **Деятельность Отделения угля Химического исследовательского института [Варшава] в период 1927—1939 гг. Свентославский** (Prace Działu Węglowego Chemicznego Instytutu Badawczego w okresie 1927—1939. Świętosławski Wojciech), Przem. chem., 1958, **37**, № 4, 200—204 (польск.; рез. русск., англ.)

69685. **О будущих учебниках по аналитической химии. Вильямс** (Future textbooks on analytical chemistry. Williams K. A.), J. Roy. Inst. Chem., 1957, **81**, March. 164—167 (англ.)

Обсуждается вопрос о рациональном построении учебников — общих и специализированных по отраслям пром-сти. Д. Т.

69686. **Ошибки в учебниках. III. Растворимость газов в жидкостях. IV. Изменение чувствительности аналитических весов. Майселс** (Textbook errors. III. The solubility of gases in liquids. IV. The sensitivity change of analytical balances. Mysels Karol J.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 8, 399; № 10, 518—519 (англ.)

III. Обычно указывается, что с повышением т-ры растворимость (Р) газов уменьшается. В действитель-

ности же, подобно другим видам Р, и для газов Р может либо увеличиваться, либо уменьшаться, а иногда изменение Р может по мере повышения т-ры менять знак. Приведены примеры.

IV. При рассмотрении вопроса о чувствительности (Ч) аналитич. весов обычно указывается в качестве важного (а иногда даже главного) фактора прогиб коромысла под действием нагрузки. Автор обосновывает ошибочность такого мнения и считает, что изменение Ч с увеличением нагрузки определяется относительным положением ребер (опорных) призм. Сообщения I и II см. РЖХим, 1957, 68113. Д. Т.

69687. **История развития периодической таблицы и ее применение в качестве учебного пособия. Шумейкер** (History of development of the periodic chart and its use as a teaching aid. Shoemaker Joseph L.), Sci. Educ., 1958, **42**, № 2, 142—151 (англ.).

Со времени открытия периодич. закона предложено более 100 различных форм периодич. таблицы (Т). Приводится характеристика главных типов этих Т и обсуждается вопрос о рациональном выборе формы Т применительно к курсу химии для старших классов средней школы (high school chemistry). Д. Т.

69688. **Органическая химия в журнале Sitzungsberichte der mathem.-naturwiss. Klasse Австрийской академии наук. Оберхуммер** (Die organische Chemie in den Sitzungsberichten der mathem.-naturwiss. Klasse der Akademie der Wissenschaften. von 1848—1880. Oberhummer Wilfrid), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1957, **11**, № 4, 105—114; № 5, 133—140 (нем.)

Журнал издавался с 1848 по 1953 г. Начиная с 1880 г. имеющиеся в нем статьи по химии публиковались одновременно в журнале Monatsh. Chemie. В статье дан систематизированный по классам соединений обзор работ, напечатанных в Sitzungsberichte в 1848—1879 гг. (библ. 499 назв.). Для периода 1879—1953 г. приведена таблица взаимного соответствия томов Monatsh. Chemie и Sitzungsberichte. Обзор может представлять интерес для истории химии (в частности, для истории хим. периодики) в Австрии. Д. Т.

69689. **История журнала Przemysl Chemiczny. Яжинский** (Historia czasopisma «Przemysł Chemiczny». Jarzyński Adam), Przem. chem., 1958, **37**, № 4, 215—219 (польск.; рез. русск. англ.)

Очерк (в связи с исполнившимся в 1957 г. 40-летием со времени начала выхода журнала Metan, переименованного в 1920 г. в Przem. chem.). Д. Т.

69690. **Журнал Wiadomości Przemisłu Chemicznego. Замойский** (Wiadomości Przemisłu Chemicznego. Zamoyski Tadeusz), Przem. chem., 1958, **37**, № 4, 219—221 (польск.; рез. русск., англ.)

Двухнедельный журнал, издававшийся в 1926—1939 гг. Союзом хим. пром-сти Польши. С 1929 г. он выпускался сброшюрованным совместно с ежемесячным журналом Przem. chem. Д. Т.

69691. **Картотека по глазурям. Куре** (A card index system for glazes. Kure Franz), Interceram, 1955, № 4, 16—20 (англ.)

Предлагается система картотеки из перфокарт для документации эксперим. данных по керамич. глазурям (композиции, технологич. условия, результаты). Приведены формы двух перфокарт, система группировки, вспомогательные таблицы для пересчета рецептур. Д. Т.

69692 К. **Лекции по общей химии. Часть I. Хомяков К. Г.** М., Моск. ун-т, 1957, 203 стр., илл., 7 р. 10 к.

69693 К. **Лабораторный практикум по химической технологии. [Для хим. фак. ун-та]. Вып. 2. Газовый анализ. Соломонова Н. Л.** М., Моск. ун-т, 1957, 36 стр., илл., 70 к.

См также: Статистич. методы: аналитич. химия 70459; спектрография 70460; исследование бетона 71601. Новые минералы 70382—70384. Классификация и терминология: фазовые переводы 70017; процессы в псевдоож. слое 71012; промышленные канцерогены 71286; асфальтовые покрытия 71623. История: аналитич. химия 70615; хим. пром-сть Польши 71007; пивоварение 72186. Конференции: строение атомного ядра 69700; кристаллография 69844; физика диэлектриков 69928; геохимия редких элементов 70385; молочное дело 72228; хлебопекарное произ-во 72403; химия ферментов 26995Бх, 26996Бх; клинич. химия 27950Бх. Институты: исследование зерна 28280Бх. Преподавание: об ошибках и недостатках в учебниках кристаллографии 69845. Учебная лит-ра: органич. химия 70921. Справочная лит-ра: гальванотехника 71463. Применение счетно-реш. устройств: кристаллоструктурный анализ 70670.

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

69694. **The Physics of Fluids (Физика жидкостей).** New York. Amer. Inst. Phys. (англ.)

Журнал посвящен оригинальным работам по всем разделам физики жидкостей. Издается Амер. физ. ин-том (федерацией ведущих об-в в области физики в США) и Амер. физ. об-вом. Выходит с 1958 г.; двухмесячный (в дальнейшем предположено выпускать журнал ежемесячно). Подписная плата 11 долл. в год. (Сокращенное название в РЖ — Phys. Fluids). Д. Т.

69695. **Ingeniøren. International edition (Инженер. Международное издание).** Dansk Ingeniørforening. Copenhagen. (англ.)

Ежеквартальный журнал; выходит с июля 1957 г. в Копенгагене на английском языке подписная плата 30 датск. крон в год. Представляет собой спец. издание (серия С), параллельное журналу Ingeniøren, издаваемому Датским об-вом инженеров в двух сериях (А — еженедельно и В — раз в 2 месяца) на датском языке. В серии С публикуются избранные оригинальные статьи, представляющие интерес для международного круга читателей. (Сокращенное название в РЖ — Ingeniøren. Internat ed.). Д. Т.

69696. **Periodica polytechnica. Chemical engineering. Chemisches Ingenieurwesen. (Политехнический журнал. Инженерно-химическое дело)** Budapest. Polytechn. univ. (англ., нем.)

Ежеквартальные научные публикации Будапештского политехнич. ун-та. Статьи печатаются на английском или немецком языке. Выходит с 1957 г. Подписная плата 4 долл. в год. (Сокращенное название в РЖ — Period. polytechn. Chem. Engng). Д. Т.

69697. **Научные доклады высшей школы. Металлургия.** М-во высш. образования СССР. М., «Сов. наука» — Металлургиздат

Ежеквартальный журнал; выходит с 1958 г. Подписная плата 56 руб. в год. (Сокращенное название в РЖ — Научн. докл. высш. школы. Металлургия). Д. Т.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

69698. **Атом — генератор электричества. Уайо** (L'atome, générateur d'électricité. Hoyaux May), Sci. et techn., 1957, 15, № 11-12, 171—174 (франц.)

69699. **О квантовом уравнении вириала для давления. Браун** (On the quantal virial equation for the pressure. Brown W. Byers), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 522—523 (англ.)

Для квантовых частиц, заключенных в непроницаемый ящик (граничное условие $\Psi = 0$ на стенках ящика), доказана теорема вириала $PV = {}^2/_3\langle H\rangle + {}^1/_3\langle\Phi\rangle$, где $\langle H\rangle$ — средняя кинетич. энергия, $\langle\Phi\rangle$ — средняя функция вириала. При доказательстве предполагается, что на стенках ящика $\partial\Psi/\partial L = 0$ (L — линейный размер ящика). Е. Никитин

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор *Г. А. Соколик*

69700. **Конференция по вопросам строения ядра. Асколи** (La conferenza internazionale di Rehovòt sulla struttura nucleare. Ascoli A.), Energia nucl., 1958, 5, № 3, 169—174 (итал.; рез. англ.)

Отчет о конференции, проведенной в Реховоте (Израиль) в сентябре 1957 г. Автор отчета касается, главным образом, докладов, посвященных проблеме несохранения четности. Г. Соколик

69701. **Ядерный потенциал, связанный с обменом двумя мезонами. Конума, Миядзава, Оцуки** (Two-pion-exchange nuclear potential. Konuma Michiji, Miyazawa Hironari, Otsuki Shoichiro), Progr. Theoret. Phys., 1958, **19**, № 1, 17—30 (англ.)

С помощью дисперсионных соотношений, полученных из условия аналитичности матрицы рассеяния, вычислен адиабатич. потенциал взаимодействия нуклонов в двухмезонном приближении. На основе численных расчетов получены кривые, иллюстрирующие поведение отдельных членов этого потенциала в зависимости от расстояния для различных состояний системы двух взаимодействующих нуклонов. Из сравнения полученного потенциала с другими адиабатич. потенциалами авторы приходят к выводу, что их потенциал пригоден на расстояниях $r \gtrsim 0{,}7h/\mu c$. Сравнение теории с экспериментом показывает колич. согласие между ними в области низких и средних энергий взаимодействующих нуклонов. А. Рухадзе

69702. **Низшие уровни P^{32} и jj-связь. Пандия** (Low lying levels of P^{32} and jj coupling. Pandya Sudhir P.), Progr. Theoret. Phys., 1957, **18**, № 6, 668—669 (англ.)

Обсуждены результаты проведенного ранее эксперимента (РЖФиз, 1958, 10276) по р-ции P^{31} (d, p) P^{32}. Использовалась волновая функция основного состояния P^{31}, незначительно отличающаяся от волновой функции оболочечной модели с jj-связью. Схема уровней P^{32} с $E < 4$ *Мэв* вычислялась прямо по схеме jj-связи. При таких допущениях удалось качественно объяснить большинство деталей эксперимента. Г. Ф.

69703. **Быстрый переход в Ra^{224}. Вартапетян** (Transition rapide E_2 dans le ^{224}Ra. Vartapetian Hamlet), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 12, 1846—1847 (франц.)

Исследуется быстрый переход на уровень Ra^{224} с E 84 *кэв* с $T_{1/2}$ $(8{,}4 \pm 0{,}7) \cdot 10^{-10}$ сек. Переход принадлежит к типу E_2 Г. Соколик

69704. **Распад Ba^{133}. Крейсман, Пенгра, Линдстром** (Radiations from Ba^{133}. Crasemann Bernd, Pengra J. G., Lindstrom L. E.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 6, 1500—1505 (англ.)

С помощью спектрометра с магнитной линзой и сцинтилляционного спектрометра исследовался распад Ba^{133} с $T_{1/2}$ 9,5 года, образующегося при облучении Ba^{132} нейтронами из реактора. Наблюдены γ-кванты с E 0,079, 0,302 и 0,355 *Мэв*. Найдены коэф. конверсии на K-оболочке. Обнаружены конверсионные электроны, соответствующие слабым γ-переходам в Cs^{133} с E 0,158 и 0,276 *Мэв*. Изучены γγ-совпадения и предложена схема распада Ba^{133}. Резюме авторов

69705. **Дальнейшее изучение распада Ni^{57}. Конейн, Хагедорн, Нойен** (Further study on the decay of Ni^{57}. Konijn J., Hagedoorn H. L., Nooijen B. van), Physica, 1958, **24**, № 2, 129—136 (англ.)

Изучается распад Ni^{57} с $T_{1/2}$ 36 час. Найдены 3 γ-линии с E 127, 400 и 520 *кэв*. Измерение велось с помощью сцинтилляционного спектрометра. Приведена схема распада Ni^{57}. Резюме авторов

69706. **Измерения времен жизни по смещению конверсионной линии. Время жизни состояния 40 кэв Tl^{208}. Сикман, Вард** (Lifetime measurements by conversion line shift: lifetime of the 40-kev. Siekman J. G., Waard H. de), Phys. Rev., 1957, **107**, № 6, 1731 (англ.)

L-конверсионная линия с Е 24,5 *кэв* от γ-лучей, возникающих при разрядке уровня 40 *кэв* Tl^{208}, имеет допплеровское смещение, обусловленное скоростью отдачи ядра Tl^{208*}, вылетающего из источника $Th(B + C)$ при α-распаде ThC. По величине смещения, при различных расстояниях между источником и фольгой, можно определить время жизни состояния 40 *кэв*, если известна начальная скорость ядра отдачи. Для этого состояния ранее было найдено $T = (1{,}0 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-12}$ сек. в предположении, что все ядра отдачи имеют одинаковую скорость. Авторы показали, что в действительности ядра отдачи имеют различную скорость. В этом предположении получено: $T_{1/2}$ $4 \cdot 10^{-12}$ сек, что дает $\tau_\gamma \approx 180 \cdot 10^{-12}$ сек., в хорошем согласии с временем жизни, вычисленным Де-Шалитом (РЖФиз, 1957, 27301) для $s_{1/2}$, $g_{9/2}$)-конфигурации Tl^{208}. Г. Соколик

69707. **Кулоновское возбуждение U^{233} и Np^{237}. Уровни U^{233}. Ньютон** (The coulomb excitation of U^{233} and Np^{237} and a discussion of the energy levels of U^{233}. Newton J. O.), Nucl. Phys., 1958, 5, № 1, 218—234 (англ.)

При кулоновском возбуждении ядер ионами Не обнаружены γ-лучи с E $40{,}4 \pm 0{,}2$, $51{,}5 \pm 0{,}5$ и $92{,}3 \pm 1$ *кэв* в случае U^{233} и $33{,}24 \pm 0{,}2$ и $42{,}57 \pm 0{,}3$ кэв в случае Np^{237}. В качестве детектора использовался пропорциональный счетчик, наполненный Хе. Автор считает, что γ-кванты возникают при переходах с ротационных уровней. На основании абс. сечений и отношений ветвей распада со второго ротационного уровня сделаны оценки приведенных вероятностей переходов BE_2 и собственных квадрупольных моментов Q_0. Для U^{233} и Np^{237} получены средние значения Q_0, равные соответственно 1,37 и 9,0 *барн*. Обсуждается возможность интерпретации основного состояния Np^{237} и основного и возбужденных состояний U^{233} с точки зрения одночастичных состояний в деформированном потенциале. Приведена схема уровней U^{233}.

Резюме автора

69708. О спине основного состояния Ti^{47} и Mn^{55}. Янагава (On the ground state spin of Ti^{47} and Mn^{55}. Yanagawa Sadaaki), Progr. Theoret. Phys., 1957, 18, № 6, 661—662 (англ.)

Приводится схема полуэмпирич. метода расчета в атоме или ядре схем уровней конфигурации j^n по экспериментально найденным положениям уровней конфигурации. Автор пользуется им для расчета спинов нижних уровней ядер Mn^{55} и Ti^{47}, полагая, что нижние уровни этих ядер соответствуют состояниям протонной или нейтронной оболочки $1f_{7/2}$. Кроме этого, автор делает ряд более грубых упрощающих предположений, в частности пренебрегает влиянием взаимодействия внешних нейтронов и протонов. В результате в соответствии с экспериментом получается, что спины основных состояний Ti^{47} и Mn^{55} равны $^5/_2$. Вычисляются и сравниваются с эксперим. данными расстояния между уровнями с $J = {}^5/_2$ и $J = {}^7/_2$. В. Неудачин

69709. β- и γ-спектроскопия Cs^{137}. Йосидзава (Beta and gamma ray spectroscopy of Cs^{137}. Yoshizawa Yasukazu), Nucl. Phys., 1958, 5, № 1, 122—140 (англ.)

Изучены β-лучи и электроны внутренней конверсии Cs^{137} с помощью β-спектрометра с двойной фокусировкой. Определен коэф. конверсии γ-перехода с E 661 *кэв* на K-оболочке. Максим. энергия мягкой компоненты β-лучей найдена равной 514 ± 2 *кэв*. График Кюри, исправленный путем введения множителя для уникального перехода, запрещенного в первом порядке, имеет вид прямой. β-Спектр, отвечающий переходу, запрещенному во втором порядке, может быть объяснен только при $G_S/G_T < 0$ в предположении, что одночастичная модель является хорошим приближением для ядерных матричных элементов, где G_S и G_T — константы скалярного и тензорного вариантов β-распада. Приведена схема распада Cs^{137}. Резюме автора

69710. Уровни O^{16} в интервале 12,67—13,80 *Мэв*. Хагедорн (States in O^{16} between 12,67 and 13,80 Mev. Hagedorn F. B.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 3, 735—743 (англ.)

Изучалось упругое рассеяние протонов на N^{15} при E_p 600—1800 *кэв* и углах рассеяния от 75° до 160°. Анализ полученных данных о рассеянии позволяет приписать уровням с E 710, 898, 1028, 1210, и 1640 *кэв* спины и четности: 0−, 2−, 1−, 3−, и 1+ соответственно, что согласуется с результатами более ранней работы, за исключением резонанса 710 *кэв*, о котором здесь сообщается впервые, и уровня с E 1210 *кэв*, которому ранее был приписан спин 4+. Угловое распределение α-частиц указывает на спин 4+ для уровня с E 1210 *кэв*. Причина такого расхождения невыяснена, однако указания в пользу спина 3− являются довольно вескими. Сделаны предположения о квантовых числах изотопич. спина для пяти возбужденных уровней O^{16}. Резюме автора

69711. Переходы из состояний O^{16} с энергией ниже 12 мэв. Бент, Круз (Gamma-emitting states in O^{16} below 12 Mev. Bent R. D., Kruse T. H.), Phys. Rev., 1957, 108, № 3, 802—809 (англ.)

Изучались возбужденные состояния O^{16} между 7,2 и 11,5 *Мэв*, составляющие последовательность 0−, 1+, 2−, 3+,... Разрядка этих уровней не может происходить посредством испускания α-частицы с образованием ядра C^{12}, а должна совершаться путем γ-перехода. γ-лучи, возникающие в р-циях $F^{19}(p, \alpha\gamma)O^{16}$ и $N^{15}(d, n\gamma)O^{16}$, изучались при энергиях бомбардировки до 6,0 и 5,08 *Мэв* соответственно с помощью трехкристального парного спектрометра и других люминесцентных счетчиков. Обнаружен уровень 10,98 ± 0,04 *Мэв*, переход с которого совершается преимущественно на уровень 7,12 *Мэв* (1−). γ-Лучей, соответствующих переходам с этого уровня на другие уровни, не наблюдалось. Полученные результаты позволяют приписать уровню 10,98 *Мэв* спин и четность 0−. Предсказания α-частичной и оболочечной моделей сопоставлены с полученными результатами. Из резюме авторов

69712. Реакции (*p*, γ) на изотопах Mg^{25} и Mg^{26}. Баржон, Ламбер, Шмоукер (Réactions (*p*, gamma) sur les isotopes 25 et 26 du magnésium. Barjon Robert, Lambert Michel, Schmouker Jean), J. phys. et radium, 1958, 19, № 1, 47—48 (франц.; рез. англ.)

С помощью сцинтилляционного спектрометра с кристаллом NaJ с 10-канальным анализатором исследовалась кривая возбуждения Mg^{25} и Mg^{26} протонами с E 1—2 *Мэв*. Полученные результаты находятся в согласии с литературными данными. Р-ции имеют вид: $Mg^{25} + \varrho \rightarrow Al^{26} + \gamma$; $Al^{26} \rightarrow Mg^{26} + \beta+$. Al^{26} распадается с $T_{1/2}$ 6,7 сек. Резюме авторов

69713. Реакции $Li^7(p,n)(p,p^1\gamma)$ и (p,γ) вблизи нейтронного порога. Ньюсон, Вильямсон, Джонс, Гиббонс, Маршак [Li^7 (p, n), $(p, p'\gamma)$, and (p, γ) reactions near neutron threshold. Newson H. W., Williamson R. M., Jones K. W., Gibbons J. H., Marshak H.], Phys. Rev., 1957, **108**, № 5, 1294—1300 (англ.)

Полное сечение р-ции Li^7 (p, n) измерялось от порога до энергии протонов 2,5 *Мэв*. В интервале от 1,88 до 1,92 *Мэв* сечение может быть представлено ф-лой $\sigma_{pn} = {}^5/_2\pi\lambda^2 x/(1 + x)^2$. До энергии 2,35 *Мэв* сечение может быть описано с помощью уровней 2− и 3+ (2,25 *Мэв*). При энергии протонов 2,10 *Мэв* наблюдается резонанс (вероятно, на уровне 3+), который связан с увеличением выхода γ-квантов 16 *Мэв*, приводящих к уровню с E 2,9 *Мэв* 2+ в Be^8. Из резюме авторов

69714. Кинематика β-распада и несохранение четности в слабых взаимодействиях. Фелд (Kinematics of β-decay and parity nonconservation in weak interactions. Feld Bernard T.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 3, 797—804 (англ.)

Дается общая теория β-распада, включающая теорию двукомпонентного нейтрино как частный случай. Развитый математич. аппарат позволяет объяснить несохранение четности в таких слабых взаимодействиях, в которых нейтрино не участвует, напр., в распаде K-мезонов на 2π и на 3π. Г. Соколик

См. также: Радиоактивные изотопы 69970

АТОМ

Редактор *И. М. Яшин*

69715. Волновые функции атома водорода в сфероидальных координатах. I. Получение и свойства функций. Коулсон, Робинсон II. Взаимодействие с точечным зарядом и диполем. Робинсон (Wave functions for the hydrogen atom in spheroidal coordinates. I. The derivation and properties of the functions. Coulson C. A., Robinson P. D. II. Interaction with a point charge and with a dipole. Robinson P. D.), Proc. Phys. Soc., 1958, **71**, № 5, 815—827, 828—842 (англ.)

I. Авторы решают ур-ние Шредингера в сфероидальных координатах и получают выражения волновых функций и энергии. Такие волновые функции необходимы при рассмотрении возмущения атома H точечным зарядом или диполем на конечном расстоя-

ции. Устанавливается также связь с волновыми функциями в параболич. и сферич. координатах, причем показано, что эти последние могут быть получены из сфероидальных путем предельного перехода. Установлены также соотношения ортогональности. Все аналитич. выражения содержат коэф., которые могут быть вычислены только численными методами.

II. Методом теории возмущений автор рассматривает взаимодействие точечного заряда и точечного диполя с атомом H. Вычисляются энергия взаимодействия, а также дипольный и квадрупольный моменты в *K*- и *L*-оболочках. В качестве невозмущенных волновых функций атома H используются сфероидальные волновые функции, вычисленные ранее (см. реф.). Рассмотрено вырождение, связанное с взаимодействием атома H с протоном (взаимодействие тождественных ядер).

А. Зимин

69716. **О выборе исходных одноэлектронных волновых функций при решении уравнений самосогласованного поля с обменом. Ребане Т. К.,** Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 3, 398—400

Указывается, что сходимость процесса последовательных приближений при решении ур-ний самосогласованного поля с обменом может быть ускорена, если потребовать, чтобы одноэлектронные функции исходного приближения диагонализовали матрицу эффективного самосогласованного оператора энергии.

Т. Ребане

69717. **Атомные орбиты в приближении свободных электронных орбит. Голембевский** (Orbitale atomowe w przybliżeniu orbitali elektronu swobodnego. Gołębiewski Alojzy), Roczn. chem., 1957, 31, № 3, 1019—1024 (польск.; рез. русск., англ.)

Автор рассматривает электроны атома свободными, движущимися в сфере, окруженной бесконечным потенциальным барьером; потенциал внутри — постоянный. Вариационным параметром является радиус сферы. Сравнение энергии и параметров орбиты ($\bar{r}$ и $\overline{r^{-1}}$) дает хорошее согласие с расчетами по методу Слейтера для сложных атомов, а также с точными квантовомеханич. расчетами для атома H.

А. Зимин

69718. **Самосогласованное поле без обмена для U^{6+}. Ридли** (Self-consistent field without exchange for U^{6+}. Ridley E. Cicely), Proc. Roy. Soc., 1958, A243, № 1234, 422—434 (англ.)

Вычислены волновые функции и функции экранирования по методу самосогласованного поля без учета обмена и релятивистских эффектов. Начальная оценка поля получена экстраполяцией констант экранирования $\sigma(nl)$ и спада волновой функции $\alpha(nl)$, для которых рассмотрена зависимость от атомного номера. Как показывают расчеты, рассмотренные оценки полей оказались достаточно хорошими.

А. Зимин

69719. **К вопросу о диамагнитной восприимчивости гелия. Параничев В. Н.,** Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 9, 162—164

Вычисляется диамагнитная восприимчивость гелия с помощью наиболее точной волновой функции основного состояния (РЖХим, 1954, 35523). Точность расчета значительно превышает экспериментальную. Диамагнитная восприимчивость $\chi = -1{,}879 \cdot 10^{-6}$.

А. Зимин

69720. **Теоретический расчет электронной поляризуемости лития, кальция, скандия. Сундбум** (Theoretical determination of the electronic polarizability of lithium, calcium and scandium. Sundbom Marianne), Arkiv fys., 1958, 13, № 6, 539—547 (англ.)

Методом теории возмущений вычисляется электронная поляризуемость α для Li, Ca^{2+}, Ca, Sc. Численные расчеты проведены с помощью электронной счетной машины. В качестве невозмущенных волновых функций выбраны одноэлектронные, составленные по правилу Слейтера, причем параметры радиальных частей выбраны так, чтобы получить наилучшее согласие с волновыми функциями самосогласованного поля Хартри — Фока (для Li, Ca, Ca^{2+}). Вычисление вкладов различных орбит показывает, что полные поляризуемости α (в 10^{-24} *см*^{3}) для Li 20, Ca^{2+} 0,83, Ca 52—153, Sc 154 обусловлены в основном внешними орбитами. Автор сопоставляет поляризуемости *ns*-электронов. С ростом *n* поляризуемость возрастает и уменьшается с возрастанием заряда внутри данного периода. Точность метода, по оценке автора, не превосходит точности других методов, результаты согласуются с эксперим. данными. Ошибки, связанные с определением возмущенных волновых функций, в рассматриваемом методе не превосходят $\pm 1\%$. А. Зимин

69721. **Современные экспериментальные и теоретические исследования атомных свойств, представляющих интерес при изучении эмиссионных линий звезд. Гарстанг** (Recent experimental and theoretical investigations on atomic properties of interest for emission — line stars. Garstang R. H.), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1958, 20, 497—513. Discuss., 514 (англ.)

Статья обзорного характера.

69722. **Измерения абсолютной силы осциллятора для Mg, Ca и других атомов. Аллен** (Absolute oscillator strength measurements in Mg, Ca and other atoms. Allen C. W.), Monthly Notices Roy. Astron. Soc., 1957, 117, № 6, 622—628 (англ.)

Метод, разработанный ранее (РЖАстр., 1958, 1693) применен для определения абс. значений сил осцилляторов Li, Na, K, Mg и Ca. Результаты могут быть получены только для Mg и Ca. Подтверждена первоначальная абс. шкала интенсивностей. Результаты показывают согласие наблюденных данных с вычисленными, однако отмечены некоторые расхождения. Вновь проведенное исследование ранних измерений показывает, что силы осцилляторов атомов Ga, Ag, Sn, Pb и Bi систематически превышают вычисленные значения.

Резюме автора

69723. **Спектры поглощения лантанидов и тория в видимой и ультрафиолетовой области. Хагивара** (Hagiwara Zenzi),Ког̄э катаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 12, 1383—1388 (японск.)

69724. **Ширина зеленой линии ртути от лампы с изотопом Hg^{198}. Клюбер** (Width of green mercury line from a 198-isotope lamp. Klüber H. von), Nature, 1958, 181, № 4614, 1007—1008 (англ.)

Измерена ширина зеленой линии Hg^{198} в стандартной лампе с внутренними электродами, содержащей 0,1 *мг* Hg^{198} и 10 *мм* рт. ст. *Ar*. Лампа охлаждается водой. Диаметр светящегося столба ~ 5 *мм*. Лампа проработала несколько сотен часов. Ширина линии измерялась при помощи интерферометра Фабри — Перо с многослойными покрытиями. Полуширина линии равна 0,006—0,007 A, что несколько выше действительного значения вследствие недостаточной разрешающей силы интерферометра. Автор считает, что истинная ширина линии очень близка к допплеровской для комнатной т-ры и равна 0,0055 A.

Ю. Донцов

69725. **Эталоны длин волн в видимом спектре криптона-86 и ртути-198. Терьен** (Étalons de longueur d'onde dans le spectre visible du krypton 86 et du mercure 198. Terrien Jean), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 16, 2362—2364 (франц.)

Измерены длины волн линии 1 s_3 — 3 p_{10} в спектре Kr^{86} и четырех линий в спектре Hg^{198} по сравнению с длиной волны линии Kr^{86} $2p_{10}$ — 5 d_5, которая пред-

ложена Консультативным комитетом по определению длины метра в качестве основного эталона длины. Криптоновая лампа работала при т-ре тройной точки азота 63° K, давлении Kr 0,03 *мм* рт. ст. и плотности разрядного тока 4,1 *ма/мм*^{2}. Приводятся также вычисленные поправки на эффект Допплера и межатомный эффект Штарка. Исследованы 2 безэлектродные трубки с Hg^{198} при разном давлении Ar. Приводятся поправки, учитывающие влияние изменения давления Ar на длину волны линий Hg^{198}. Полученные данные сравниваются с результатами работ других авторов. Подчеркивается, что воспроизводимость линий Kr^{86} по меньшей мере в 10 раз выше, чем у красной линии Cd. Ю. Донцов

69726. **Предварительные исследования некоторых длин волн линий криптона-86 и ртути-198. Бэрд, Смит** (Preliminary measurements of some wavelengths of krypton 86 and mercury 198 lines. Baird K. M., Smith D. S.), J. Opt. Soc. America, 1958, 48, № 5, 300—301 (англ.)

Измерены длины волн некоторых линий в спектрах Kr^{86} и Hg^{198} по отношению к красной линии Cd. Измерения проводились с помощью интерферометра Фабри — Перо с промежутком 67,5 *мм* и интерферометра Майкельсона. Применялись стандартные источники света. Приводятся измеренные длины волн и полуширины исследованных линий. При вычислении длин волн вводились необходимые поправки. Ю. Донцов

69727. **Нормальное и аномальное тушение и сенсибилизированное излучение. Пьеруччи** (Inhibitions et émissions sensibilisées normales et anormales. Pierucci M.), Proc. Colloquim Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 140—145 (франц.)

Автор систематизирует и дает теоретич. интерпретацию своих работ по нормальному и аномальному тушению и сенсибилизированному излучению См. также РЖХим, 1958, 53375. Ю. Донцов

69728. **Эмиссионный и абсорбционный спектры плутония, возбужденные в печи Кинга. Бови** (Emission and absorption spectra of plutonium excited in a King furnace. Bovey L.), Spectrochim. acta, 1958, 10, № 4, 383—394 (англ.)

Исследовались эмиссионный и абсорбционный спектры Pu в печи Кинга в области 2791—6888 A на 3-*м* дифракционном спектрографе. Приводится 1478 линий Pu, измеренных с точностью ~0,05 A. Относительные интенсивности линий определялись визуально. В абсорбционном спектре найдены постоянные разности частот. Однако попытка включить взятые линии в мультиплетную структуру не увенчалась успехом. Авторы предполагают, что отсутствие характерных сильных линий и мультиплетов среди абсорбционных линий указывает на наличие нескольких электронных конфигураций для нижних уровней спектра PuI. Л. Коростылева

69729. **Постоянные эффекта Штарка, вычисленные по контурам линий металла, уширенным вследствие внутримолекулярных полей. Аулела, Герман** (Constantes de l'effet Stark déduites du contour des raies métalliques élargies par un champ intermoleculaire Aulehla Eva, Herman Louis), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 11, 1676—1678 (франц.)

Определяются постоянные Штарка для некоторых линий Ba II. Эксперим. устройство описано ранее (РЖХим, 1955, 727). Изменение спектров изучалось во времени. 1-й временной период характеризуется интенсивным сплошным спектром и линии Ba, Mg и H отсутствуют. Во 2-м периоде длительностью 20 µ сек. появляются сильно уширенные и смещенные в красную сторону линии Ba, Mg и H; сплошной спектр исчезает. В 3-м периоде длительностью несколько десятков µ сек. остаются только линии Ba и Mg. По уширению линий H и Mg, измеренному во 2-м и 3-м периодах, определена конц-ия электронов в разряде с точностью до 15%, $N = 2{,}3 \times 10^{17}$ *см*$^{-3}$. Полученное значение плотности электронов использовано для определения квадратичных постоянных Штарка для ряда линий Ba II. Ю. Донцов

69730. **Спектроскопическое изотопическое смещение в свинце II. Гейгер** (Spectroscopic isotope shift in lead II. Geiger F. E., Jr), J. Opt. Soc. America, 1958, 4 № 5, 302—303 (англ.)

Исследовано изотопич. смещение в спектре Pb II. Использовались обогащенные изотопы. В качестве прибора высокого разрешения применялся интерферометр Фабри-Перо. Точность измерений (1—3) × 10^{-3} *см*$^{-1}$. Приводятся величины смещений для четырех линий. В пределах ошибок измерений они совпадают с данными других авторов. Отношение смещений между соседними парами изотопов не зависит от электронной конфигурации линий. Ю. Донцов

69731. **Сверхтонкая структура линий в дуговом спектре ртути и квадрупольный момент Hg^{201}. Блез, Шантрель** (Structures hyperfines de raies du spectre d'arc du mercure et moment quadrupolaire de ^{201}Hg. Blaise Jean, Chantrel Henri), J. phys. et radium, 1957, 18, № 3, 193—200 (франц.)

С помощью эталона Фабри-Перо, разрядной трубки типа Шулера, охлаждаемой жидкими азотом и водородом, и разрядной трубки, питаемой от генератора с магнетроном (частота 2450 *Мгц*), исследована сверхтонкая структура линий Hg 4047, 4078, 4358, 5461, 4916, 4108, 4347, 4339 A. Определено отношение магнитных моментов $\mu(Hg^{201})/\mu(Hg^{199}) = -1{,}100_3$. По терму $6s7s\,^3S_1$ вычислена величина магнитного момента $\mu(Hg^{199}) = 0{,}532\mu_{яд}$. По терму $6s6p\,^3P_2$ величина квадрупольного момента $Q(Hg^{201}) = 0{,}478 \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}. Вычисления, проведенные для терма $^3P_1{}^0$, дают $Q = 0{,}546 \times 10^{-24}$ *см*^{2} и для терма $^1P_1{}^0$ $Q = 0{,}272 \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}. Окончательно без поправки Штернхаймера авторы для квадрупольного момента ядра Hg^{201} дают $Q = (0{,}50 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}. Н. Яшин

См. также: Расчет многоэлектронных систем 69733

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев, Т. К. Ребане*

69732. **О вынужденном колебании осциллятора и осцилляторе с затуханием в квантовой механике. Кернер** (Note on the forced and damped oscillator in quantum mechanics. Kerner Edward H.), Canad. J. Phys., 1958, 36, № 3, 371—377 (англ.)

Найдены волновые функции осциллятора в поле $V(xt) = xF(t)$ и рассчитаны вероятности переходов между стационарными состояниями. Гамильтониан с затуханием получен из лагранжиана вида $L = \exp(\lambda t)L_0$, где L_0 — лагранжиан незатухающего осциллятора. В общем случае вынужденных колебаний осциллятора с трением «центр» волновой функции x_0 движется по классич. траектории под действием силы $F(t)$, а волновая функция стремится к $\delta(x - x_0)$. Е. Никитин

69733. **О симметрии координатной волновой функции многоэлектронной системы. Демков Ю. Н.**, Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 3, 714—716

Показано, что координатная функция многоэлектронной системы, симметризованная по схеме Юнга,

удовлетворяет условиям циклич. симметрии Фока (Ж. эксперим. и теор. физ., 1940, **10**, 961). Е. Никитин

69734. **Применение непротиворечивых методов расчета с использованием атомных орбит (неэмпирическое применение к случаю многоатомной молекулы).** **Такэкиё**, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 101, 126—130 (японск.)

Рассмотрен метод самосогласованного поля с учетом взаимодействия конфигураций в приближении метода валентных схем в общем случае, когда неортогональностью АО пренебречь нельзя. Е. Никитин

69735. **Распределение π-электронов в пиридине и параметры метода молекулярных орбит для азота.** **Браун, Хеффернан** (The π-electron distribution in pyridine and the molecular-orbital parameters for nitrogen. Brown R. D., Heffernan M. L.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 3, 211—217 (англ.)

Методом самосогласованных МО Рутана рассчитывается распределение π-электронов в пиридине. Результаты расчетов использованы для сравнения с эксп. свойствами пиридина, а также для определения значений параметров простейшего метода МО, дающих наилучшее согласие с результатами метода самосогласованных МО. Выяснено, что кулоновский параметр, представляющий увеличение электроотрицательности углерода, соседнего с азотом (или другим гетероатомом), должен значительно отличаться от нуля. Используемый метод расчета подробно изложен в работе Брауна и Пенфольда (РЖХим, 1957, 76371). А. Ч.

69736. **Расчет токов в ароматических кольцах по теории молекулярных орбит.** **Попл** (Molecular orbital theory of aromatic ring currents. Pople J. A.), Molec. Phys., 1958, **1**, № 2, 175—180 (англ.; рез. франц., нем.)

Теория диамагнитной восприимчивости ароматич. молекул (London F., J. Phys. et radium, 1937, **8**, 397) обобщается на случай, когда внешнее магнитное поле H неоднородно. Коэф. в разложении МО по атомным функциям находятся из обычного векового ур-ния. Интегралы перекрывания положены равными нулю. Члены, соответствующие диамагнитной циркуляции вблизи отдельных атомов, опущены. Все диагональные матричные элементы гамильтониана молекулы положены равными нулю. Недиагональные матричные элементы лишь фазовыми множителями отличаются от резонансных интегралов β_{st}, вычисленных в отсутствие магнитного поля. Показано, что можно определить токи в каждом из ароматич. колец, рассматривая взаимодействие некоторого дополнительного поля $H'(H' \ll H)$ с магнитными моментами отдельных колец, индуцированными полем H. В качестве примера вычислены величины токов в кольцах молекулы азулена для случая, когда магнитное поле однородно и перпендикулярно к плоскости молекулы. Для величины тока в кольце бензола J_6 (вычисленная Лондоном) для токов в 5- и 7-членном кольцах азулена получено соответственно $J_5/J_6 = 1{,}150$ и $J_7/J_6 = 1{,}069$. Так как разность величин J_5 и J_7 невелика, то индуцированный ток в основном протекает по периметру молекулы. И. Александров

69737. **Расчет молекулы хлористого винила по методу молекулярных орбит.** **Симонетта, Фавини, Карра** (A molecular orbital treatment of the vinyl chloride molecule. Simonetta M., Favini G., Carra S.), Molec. Phys., 1958, **1**, № 2, 181—188 (англ.; рез. франц., нем.)

Методом ЛКАО—МО с самосогласованием рассчитаны орбиты π-электронов в $CH_2{=}CHCl$. В качестве АО приняты функции Слейтера с $Z_C = 3{,}18$ и $Z_{Cl} = 6{,}099$; геометрич. параметры молекулы взяты из данных по дифракции электронов. Приведены все использованные интегралы, часть которых вычислена авторами. Расчет проиллюстрирован на примере интеграла $a:bb$. Другие интегралы оценены полуэмпирически. Найдены МО: $\Psi_1 = 0{,}32204\,\Psi_a + 0{,}51465\Psi_b + 0{,}65035\Psi_c(Cl)$; $\Psi_2 = 0{,}57212\Psi_a + 0{,}37722\Psi_b - 0{,}72416\Psi_c$; $\Psi_3 = 0{,}80351\Psi_a - 0{,}83639\Psi_b + 0{,}28557\Psi_c$ с энергиями (*эв*) —14,1337; —9,2891 и 6,3651. Энергии переходов равны (*эв*): 5,8586 (опыт 6,7) 11,1842 и 8,5214; π-электронные плотности $q_a = 0{,}85821$; $q_b = 0{,}81726$ и $q_c = 1{,}89658$; $n_{ab} = 0{,}40738$; $n_{bc} = 0{,}04005$ и $n_{ac} = -0{,}01799$; потенциал ионизации —9,2841 *эв* (опыт — —9,95); длины связей оценены в 1,448 (C=C) и 1,73(C—Cl) (опыт 1,38 и 1,69 A). Произведен также расчет методом Паризера и Парра с варьированием параметра β_{C-Cl} с двумя наборами исходных МО: *1*) орбитами иона аллила и *2*) орбитами $CH_2{=}CHCl$, (метод ЛКАО—МО с параметрами Голдстейна (РЖХим, 1956, 77291)). При орбитах *1* ни одно возможное значение β_{C-Cl} не приводит к удовлетворительной энергии первого π—π-перехода. С орбитами *2* получаются удовлетворительные результаты при $\beta_{C-Cl} = -1{,}5$ *эв*. М. Дяткина

69738. **Электронные спектры двухзарядных отрицательных ионов альтернантных углеводородов.** **Балк, Брёйн, Хоэйтинк** (Electronic spectra of alternant hydrocarbon di-negative ions. Balk P., Bruijn S. de, Hoijtink G. J.), Molec. Phys., 1958, **1**, № 2, 151—156 (англ.; рез. франц., нем.)

Методом ЛКАО—МО в предположениях, использованных при расчете однозарядных отрицательных ионов альтернантных углеводородов (РЖХим, 1958, 49300) качественно исследуются электронные спектры 2-зарядных ионов молекул антрацена, тетрацена, перилена, терфенила и кватерфенила. Вычисленные положения длинноволновых полос поглощения удовлетворительно согласуются с экспериментом, а вычисленные силы диполей в среднем в 2—3 раза больше эксперим. значений. И. Станкевич

69739. **Применение теории групп к расчету теоретических величин, относящихся к молекуле гексафенилбензола.** **Дюкюло** (Application de la théorie des groupes au calcul de grandeurs théoriques relatives à la molécule d'hexaphénylbenzène. Duculot Camille), C. r. Acad. sci., 1956 **242**, № 22, 2641—2644 (франц.)

С применением теории групп рассчитано электронное строение гексафенилбензола по методу МО как с учетом, так и без учета интегралов перекрывания. Интегралы обмена для соседних атомов принимаются равными $\beta(s = 0)$ или $\gamma(s = 0{,}25)$. Энергия резонанса определена 16,374482 β или с учетом перекрывания 8,237020 γ. Соседние атомы C в центральном бензольном кольце обозначены индексами 1 и 8, углеродные атомы фенильного кольца — индексами 2—7. Определены индексы связи p_{ij} для $C_{(1)} - C_{(2)}$ 0,391396, $C_{(2)} - C_{(3)}$ 0,611534, $C_{(3)} - C_{(4)}$ 0,678612, $C_{(4)} - C_{(5)}$ 0,658480, $C_{(1)} - C_{(8)}$ 0,575808 и индексы свободной валентности атомов $C_{(1)}$ 0,188988, $C_{(2)}$ 0,117536, $C_{(3)}$ 0,441854, $C_{(4)}$ 0,394908, $C_{(5)}$ 0,415040. При сравнении межатомных расстояний $C_i - C_j$, рассчитанных из величин p_{ij} с расстояниями, полученными приближенным методом расчета (Daudel R., Vroelant C., C. r. Acad. sci., 1949, **228**, 399) на основе теории спиновых состояний, получается соответственно: для $C_{(1)} - C_{(2)}$ 1,441 и 1,436; $C_{(2)} - C_{(3)}$ 1,399 и 1,420; $C_{(3)} - C_{(4)}$ 1,388 и 1,388; $C_{(4)} - C_{(5)}$ 1,391 и 1,398; $C_{(1)} - C_{(8)}$ 1,405 и 1,425. Энергия электронного перехода $N - V_1$ оценивается в —1,021856 γ. Приписав γ значение 4 *эв* на основании данных для *n*-дифенилбензола можно расположить центр тяжести синглетно-триплетного перехода у 33 500 $см^{-1}$. Д. Агеева

69740. **Критическое изучение расчетов электронно-колебательного взаимодействия.** **Лир** (Critical study

of vibronic interaction calculations. Liehr Andrew D.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 9, 1123—1132 (англ.)

Проведено детальное обсуждение опубликованных неэмпирич. и полуэмпирич. методов вычисления электронно-колебательных взаимодействий в состояниях $^1B_{1u}$ и $^1B_{2u}$ бензола. В неэмпирич. методе типа Лира и Мофитта (РЖХим, 1958, 56407) полная волновая функция молекулы разложена по конфигурационным функциям Θ, зависящим от координат ядер и электронов. Коэф. разложения определяются из вариационного принципа. Вычисленные силы осцилляторов f для упомянутых переходов равны 0,257 и 0,00269, опытные значения 0,094 и 0,0014. При использовании для Θ функций Гёпперт-Мейера и Скляра (Goeppert-Mayer M., Sklar A. L., J. Chem. Phys., 1938, 6, 645) соответствующие f равны 0,0626 и 0,198. Если принять, что Θ не зависят от колебательных координат, то $f = 0{,}0690$ и 0,208. Вычисленное отношение значений f, соответствующих частотам 521 и 1470 $см^{-1}$ электронного состояния $^1B_{2u}$, равно 311, опытное $\sim$100. Полуэмпирич. расчеты проводились по методам валентных пар и МО с использованием опытных значений разностей энергий и интенсивности перехода $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$. При эффективном заряде атома углерода, равном 1 и 0,6, $f = 0{,}035$; 0,147 и 0,097 0,005. В этих расчетах атом углерода рассматривается как малый диполь, действующий на несоседние π-электроны, и эта модель приводит к плохому совпадению вычисленных и наблюденных f. Несколько лучшие результаты получаются с резонансным потенциалом Леннард-Джонса. Сделан вывод, что в отсутствие точных решений ур-ния Шредингера трудно вычислить интенсивности с достаточной точностью. М. Ковнер

69741. Расчет спектра поглощения бензола на основе «металлической» модели с учетом периодического потенциала и взаимодействия π-электронов. Боровинский Л. А., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 2, 156—167

На основе одномерной «металлической» модели производится расчет уровней энергии π-электронов в молекуле бензола. Учитывается периодич. потенциал остова, выбираемый в виде $V(\varphi) = V_0 \cos 6\varphi$ (φ — угол поворота вокруг оси симметрии шестого порядка), и взаимодействие π-электронов, оператор которого берется в виде: $F(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 + r_0^2)^{-1/2}$. Обозначения: $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$ — радиусы-векторы взаимодействующих π-электронов; r_0 — параметр, имеющий смысл наименьшего возможного в одномерной модели расстояния между взаимодействующими π-электронами. Одноэлектронные функции для потенциала $V(\varphi)$ строятся из соответствующих функций свободного электрона по вариационному методу Кирквуда. Многоэлектронные координатные волновые функции, соответствующие отдельным конфигурациям, строятся по методу Фока (Ж. эксперим. и теор. физ. 1940, 10, 961), дополненному для некоторых случаев Абаренковым (РЖФиз, 1957, 3356). Для нахождения энергии π-электронных состояний молекулы производится процедура суперпозиции конфигураций. Для каждого электронного состояния учитывается 13—15 конфигураций. Большое число учитываемых конфигураций обусловлено тем, что относительные веса конфигураций в отдельном электронном состоянии медленно падают с ростом их энергии. Окончательные результаты расчета зависят от параметров V_0 и r_0. Рассматриваются 2 различных выбора последних: 1) $V_0 = 10{,}8$ *эв*; $r_0 = 0{,}32\ R$ и 2) $V_0 = 11{,}9$ *эв*; $r_0 = 0{,}36\ R$ (R — радиус бензольного кольца). Найдены следующие значения энергии возбуждения электронных состояний молекулы бензола в $см^{-1}$ (цифры, следующие за символом терма, последовательно означают энергию возбуждения, вычисленную для 1-го выбора параметров V_0 и r_0; то же для 2-го выбора параметров; эксперим. значение): $^1B_{2u}$, 36 200, 39 300; 37 800; $^1B_{1u}$, 46 500; 48 000; 47 900; ^1E_u, 85 100; 84 600; 54 300; $^3B_{1u}$, 20 000; 23 000; 29 200—30 500; $^3B_{2u}$, 36 500; 39 200; 43 700; ^3E_u 42 300; 41 400; 38 600—39 300. Т. Ребане

69742. Расчет сверхсопряжения методом возмущений. I. Циклопентадиен, циклогексадиен. Аоно, Буссэйрон кэнкю, 1957, № 108, 178—189 (японск.)

Методом теории возмущений рассчитаны уровни энергии молекул циклопентадиена (I) циклогексадиена (II). Исходная волновая функция относится к молекуле $CH_2{=}CH_2$ а смещение ее уровней при образовании I и II возникает за счет сверхсопряжения, рассматриваемого как возмущение. Сопоставлен эксперим. и рассчитанный спектр I и II. Е. Никитин

69743. Спектры поглощения амилозо-йодного комплекса и цилиндрическая модель свободных электронов. Се Ю-чан, Сюй Гуан-сянь, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1958, № 4, 107—108 (кит.)

На основе цилиндрич. металлич. модели молекулы рассмотрены спектры поглощения амилозо-йодного комплекса в области 2000—7000 A. Эксперим. полосы поглощения сравниваются с вычисленными при различных параметрах a (a — радиус цилиндра). Е. Никитин

69744. Сверхобменное взаимодействие и положение орбит ионов. Канамори, Буссэйрон кэнкю, 1957, № 105, 80—105 (японск.)

По методу теории кристаллич. поля рассмотрено строение электронной оболочки ионов конфигурации d^n в кристаллах. Степень обменной связи ионов сопоставляется с ферро- и антиферромагнитными свойствами кристаллов. Е. Никитин

69745. Общее соотношение между потенциальной энергией и межъядерным расстоянием. II. Многоатомные молекулы. Липпинкотт, Шрёдер (General relation between potential energy and internuclear distance. II. Polyatomic molecules. Lippincott Ellis R., Schroeder Rudolph), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5171—5178 (англ.)

Простая форма общего соотношения между потенциальной энергией и межъядерным расстоянием, выведенная из квантовомеханич. модели, приложена к значительному числу многоатомных молекул. Соотношение имеет вид $V = D_e[1 - \exp(-n\Delta R^2/2R)]$, где параметр n связан с D_e ур-нием $D_e = k_e R_e/n$. С использованием известных значений силовых постоянных валентных колебаний, энергии диссоциации связей в многоатомных молекулах вычислены с большей точностью, чем это было до настоящего времени. Существенная особенность метода состоит в том, что в нем не применяются эмпирически оцененные параметры. Обсуждена зависимость между энергией диссоциации связей и средней энергией связи. Для неполярных молекул, полярных молекул, содержащих H или молекул, состоящих из атомов с порядковым номером, меньшим, чем 9, вычисленные энергии диссоциации согласуются с энергиями связи, полученными из термохим. данных, в пределах $\sim$ 5%. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 38618. Из резюме авторов

69746. Вывод межъядерной потенциальной функции с помощью одной квантовомеханической модели. Липпинкотт (Derivation of an internuclear potential function from a quantummechanical model. Lippincott Ellis R.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1678—1685 (англ.)

Рассматривается простая одномерная квантовомеханич. модель, позволяющая вычислить потенциальную функцию $V(R)$, определяющую колебания ядер в двухатомной молекуле, имеющую вид: $V = -D_e \exp(-n\Delta R^2/2R)$, где D_e — энергия диссоциации; R — межъядер-

ное расстояние; R_e — равновесное значение R; $\Delta R = R - R_e$; $n = k_e R_e / D_e$; k_e — силовая постоянная связи. Применяемая модель близка к моделям, предложенным Фростом (РЖХим, 1955, 42345, 1957, 53643). Полная энергия двухатомной молекулы полагается равной энергии, которую имеют валентные электроны, двигающиеся вдоль линии, соединяющей ядра, под действием одномерного потенциала спец. вида. Последний равен нулю всюду, за исключением двух точек: $\pm a/2$, где он имеет особенности характера одномерных δ-функций, моделирующих притяжение электронов к ядрам. Мощности δ-функций выбираются так, чтобы получить правильные значения потенциалов ионизации изолированных атомов (используется связь между мощностью δ-функции и потенциалом ионизации, найденная в первой из цитированных работ Фроста). Чтобы учесть кулоновское отталкивание ядер (а также отталкивание электронов, принадлежащих различным атомам), считается, что δ-образные особенности одномерного потенциала могут смещаться относительно точек, где расположены ядра: равенство $a = R$ выполняется лишь при $R = R_e$. Функциональная зависимость a от R: $a = Rf(R)$ — находится при ограничении в разложении функции $f(R)$ по степеням отношения R_e/R квадратичным членом. Коэф. в этом разложении находятся из следующих требований: $a = R$, когда $R = R_e$; при $R \to \infty$, $a/R \to 1$; $(\partial a/\partial R)_{R_e} = 0$. Функция $a(R)$ имеет тогда вид $a(R) = R(1 - R_e/R + R_e^2/R^2$. Спектр энергии электрона (электронов) в таком одномерном потенциальном поле найти не трудно. При этом зависимость энергии электрона от межъядерного расстояния R приближенно действительно представляется в виде $V(R)$, указанном выше. Вычисленные значения различных характеристик потенциальных кривых — величин R_e, n, D_e, k_e, колебательных частот ω_e и коэф. ангармоничности $x_e\omega_e$, — найденные с помощью описанной модели для основного состояния иона H_2^+, основного и ряда возбужденных состояний молекулы H_2, а также для целого ряда многоэлектронных двухатомных молекул, находятся в разумном согласии с опытом. В случае иона H_2^+, вычисленные значения всех этих величин почти точно совпадают с экспериментом, а в случае молекулы водорода — превосходят по точности результаты, полученные с помощью обычных методов расчета (исключая результаты чрезвычайно трудоемких расчетов Джеймса и Кулиджа). Рассматриваются также вопросы, связанные с различными способами определения мощностей δ-функций (в частности, для этого можно пользоваться величинами электроотрицательностей вместо потенциалов ионизации). Исходя из той же модели одномерного движения электронов, в поле двух δ-функций, и используя некоторые дополнительные допущения, автор показывает, что n в выражении потенциальной функции для двухатомной молекулы AB можно представить приближенной ф-лой: $n_{AB} = 6{,}03 \cdot 10^8 (I_A/I_{0,A})^{1/2} (I_B/I_{0,B})^{1/2}$ *см*$^{-1}$; I_A — потенциал ионизации атома A; $I_{0,A}$ — потенциал ионизации атома, стоящего в таблице Менделеева в первом столбце и в одном ряду с атомом A. Указывается, что предложенная модель применима также к расчету потенциальных функций в случае многоатомных молекул. Автор отмечает, что несмотря на хорошие численные результаты, полученные в работе, недостатком используемого метода является ряд произвольных упрощающих допущений. Т. Ребане

69747. **Влияние заместителей R на электроноакцепторную силу металла M в соединениях MR_x.** Штромейер, Нютцель (Der Einfluß der Substituenten R auf die Elektronenakzeptorstärke des Metalles Me in Verbindungen MeR$_x$. Strohmeier Walter, Nützel Karl), Z. Elektrochem., 1958, 62, № 2, 188—191 (нем.)

Изучено влияние алкильных заместителей R на электроноакцепторную силу металла в соединениях ZnR_2 (R — CH_3, C_2H_5, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, C_4H_9, *изо*-C_4H_9, C_5H_{11}, *изо*-C_5H_{11}). Акцепторная сила металла оценивалась по величинам дипольного момента ZnR_2 в гептане (I) и диоксане (II) при 20°. Соединения в I почти бездипольны ($\mu = 0{,}0$—$0{,}4$ D), в то время как в II $\mu = 1{,}5$—$1{,}8$ D, что объясняется электронодонорными свойствами II по схеме D: $+ MR_x \rightleftarrows$ D : $MR_x \to$ (D$^+$MR$_x^-$). При сравнении с дипольными моментами, измеренными в II для других MR_x (M = Mg, Cd, Hg, B, Al, Ga, In; R — Alk, Ph, Hal), сделан вывод: чем больше разность электроотрицательностей заместителей и металла $(X_R - X_M)$, тем больше дипольный момент MR_x и электроноакцепторная сила M. Если $X_R - X_M \approx \approx 0$, т. е. когда связь M — R близка к чисто ковалентной, то даже в II $\mu \approx 0$ (M = B, Hg; R = C_2H_5, Ph). Чем больше разность $X_R - X_M$, тем более полярна связь R—M и тем больший отрицательный заряд оттянут к R, что увеличивает электронное сродство свободных орбит центрального атома. Проведено обсуждение св-в M(Hal)$_x$, где свободные орбиты M частично заняты, что снижает электроноакцепторную силу M в этих соединениях. Е. Шусторович

69748. **Константы кислотной диссоциации некоторых полиметиновых солей.** Мак-Глинн (Acid dissociation constants of some polymethinium salts. McGlynn Sean P.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 351—353 (англ.)

По формуле Лонге-Хиггинса $(2{,}3\,RT)$ pK_a = const — ΔE (1) (Longuet-Higgins H. C., J. Chem. Phys., 1950, 18, 275) вычислены значения pK_a для ряда *бис*-(диметиламино)-метиновых перхлоратов $(CH_3)_2N$—(CH—CH)$_n$—CH=$\overset{+}{N}(CH_3)_2ClO_4^-$. Изложена теория, согласно которой ΔE есть разность между энергиями основных состояний соли и сопряженной с нею к-ты и приблизительно равна $\Delta E = E_c + E_{эл} - 2\alpha'$, где E_c и $E_{эл}$ — энергия сопряжения и электростатич. энергия, подлежащие определению, а $2\alpha'$ — константа. Под E_c понимается разность энергий π-электронов R_2C=CH—(CH=CH)$_n$—$\overset{\theta}{C}R_2$ и ее протонированной формы R_2CH—(CH=CH)$_n$—CH=CR_2. Расчет по методу МО ЛКАО дает: $E_c = 2\alpha' + 4\beta \sum_{l=1}^{(\nu-1)/2} [\cos(\pi l/\nu + 1) - \cos(\pi l/\gamma)]$; $(\nu = 2n + 3)$. 2α (разность энергий двух электронов σ-связи C — H и двух электронов на несвязывающей π — МО соли) считается независимой от n и потому входит в константу ур-ния (1). При бесконечной длине цепи $\lim_{\nu \to \infty} E_c = 2a' + 4\beta/\pi$. Для расчета $E_{эл}$ (энергии отталкивания двух положительных зарядов, локализованных на атомах N в сопряженной к-те) величина внутренней диэлектрич. константы D предполагается постоянной по всей длине молекулы и не зависящей от n. Для всех молекул принято *транс*-строение с межатомными расстояниями 1,40 Å и валентными углами 120°. Предполагается, что энтропия присоединения протона не зависит от n. При сопоставлении вычисленных и опытных pK_a найдена линейная зависимость между pK_a и ΔE в интервале $D = 1 \div 4{,}5$. С ростом n увеличивается E_c (стабилизуется соль, pK_a уменьшается) и уменьшается $E_{эл}$ (стабилизуется сопряженная к-та, pK_a увеличивается), причем суммарный эффект ведет к увеличению pK_a, что и наблюдается на опыте. Обсуждается также

р-ция $C_6H_5\overset{+}{N}H{=}C(CH_3)-(CH{=}CH)_nNHC_6H_5 \rightarrow C_6H_5N{=}$ $={C(CH_3)}-(CH{=}CH)_n-NHC_6H_5 + H^+$, где полиметиновая соль играет роль к-ты, а не основания. Е. Ш.

69749. Взаимодействия металл — бор в боридах. **Мюттертис** (Boron-metal interactions in boride. Muetterties E. L.), Z. Naturforsch., 1957, 12b, № 6, 411—412 (англ.)

Причина того, что некоторые металлы не образуют боридов, заключается в электронном строении последних, так как различиями в радиусах и потенциалах ионизации металлов этот факт объяснить не удается. В боридах M_4B и M_2B электронные взаимодействия изолированных атомов B с атомами металла, образующими решетку, очень слабы и заключаются в передаче электронов от металла к B с последующим перекрыванием заполненных *p*- или sp^3-гибридных (для M_2B) орбит B и пустых *p*- или *d*-орбит ближайших атомов металла. Такого рода взаимодействие характерно для переходных металлов. sp^3-Гибридизация имеет место и для боридов MB, где в зигзагообразной цепи из атомов B каждый атом образует 2 связи B—B и 2 связи B—M. В боридах MB_2 атомы B образуют гексагон. плоские решетки и связаны друг с другом sp^2-орбитами; связь с металлич. решеткой осуществляется с помощью перпендикулярной *p*-орбиты. Бориды MB_6 и MB_{12} построены из атомов металла и агрегатов B_6 и B_{12}, электронное взаимодействие сводится к передаче электронов металла в эти агрегаты, и вопрос о существовании боридов такого рода определяется значением потенциала ионизации и радиуса металла. Н. Гамбарян

69750. Приложение метода Паризера и Парра к ионам красителей с амидиниевым сопряжением. **Мак-Глинн, Симпсон** (Application of the Pariser and Parr method to dye ions with amidinium resonance. McGlynn Sean P., Simpson William T.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 2, 297-300 (англ.)

По методу Паризера и Парра рассчитаны энергии и вероятности переходов для ионов красителей $(CH_3)_2N-(CH{=}CH)_{n-1}-CH{=}\overset{+}{N}(CH_3)_2$ (I) (n = 1, 2, 3, 4). Расчеты производились для чистоуглеродных *транс*-аналогов I вида $H_2C-(CH{=}CH)_{n-1}-CH{=}CH_2$ с расстояниями C—C 1,39 A и углами 120°. Величины энергий переходов передаются в общем удовлетворительно, в то время как теоретич. интенсивности завышены. Приводятся качеств. соображения, показывающие, что учет разности электроотрицательностей атомов N и C в I должен уменьшить вычисленные значения интенсивностей. Авторы заключают, что применение метода Паризера и Парра к ионам I столь же эффективно, как и в случае ароматич. углеводородов. Е. Шусторович

69751. Химическое строение и физико-химические свойства углеводородов. Новые закономерности и методы расчета. **Татевский В. М.**, Докл. АН СССР, 1957, 113, № 4, 836—838

В развитие введенных ранее представлений и разработанных методов расчета физ.-хим. свойств (P) углеводородов (УВ) (РЖХим, 1953, 8400), показано, что все алканы (А) разбиваются на определенные гомологич. группы и для членов m-й группы $P_n^{(m)} = 2P_{12} - 3P_{22} + \Delta^{(m)} + nP_{22}$ (1), где n — число атомов C в А, а остальные величины правой части постоянны (P_{12} и P_{22} — парц. свойства структурных элементов молекул нормальных А, а $\Delta^{(m)} = P^{(m)}_{разв.} - P^{(m)}_{норм.}$). Отсюда, если известны P для двух А m-й группы, то могут быть найдены коэф. прямой, определяемой ур-нием (1), и рассчитаны P для всех А этой группы с другими значениями n. Аналогичным образом для всех других классов УВ, содержащих алкильные радикалы: $P_n^{(m)} = C^{(m)} + \Delta^{(m)} + nP_{22}$, (2), где $C^{(m)}$ — величина, постоянная для данного структурного ядра. Такие P, как плотность или т-ра кипения, не подчиняющиеся ур-ниям (1) и (2), выражаются для m-й группы УВ дробно-линейной функцией. Ю. Пентин

69752. Схема расчета физико-химических свойств производных парафиновых углеводородов. **Пентин Ю. А.**, Докл. АН СССР, 1958, 119, № 1, 113—116

Рассматривается вопрос о возможности разработки аддитивной схемы расчета физ.-хим. свойств (P) для соединений общей ф-лы $C_nH_{2n+2-m}X_m$, где X — одновалентная замещающая группа. Выведено основное ур-ние такой схемы: $P_{C_nH_{2n+2-m}X_m} = \sum_{ij}^{kl} n_{ij}^{kl} P_{ij}^{kl}$, где P_{ij}^{kl} — парц. свойство, приходящееся на структурный элемент, определяемый связью $C_i^k - C_j^l$, а n_{ij}^{kl} — число таких связей в молекуле (i и j указывают на первичность, вторичность, третичность или четвертичность углеродных атомов и равны соответственно 1, 2, 3 или 4, а k и l показывают, сколько групп X связано с данным атомом углерода, и равны 0, 1, 2 или 3). Схема проверена на расчете мол. объемов и рефракций изомерных одноатомных спиртов и показала вполне удовлетворительное совпадение эксперим. и рассчитанных значений. Приведена таблица соответствующих значений P_{ij}^{kl}. Ю. Пентин

69753. Теплоты сгорания и молекулярная структура. Часть V. Среднее значение энергии связи для связи C—O в простых эфирах, и структуры некоторых циклических эфиров. **Касс, Флетчер, Мортимер, Спрингалл, Уайт** (Heats of combustion and molecular structure. Part V. The mean bond energy term for the C—O bond in ethers, and the structures of some cyclic ethers. Cass R. C., Fletcher S. E., Mortimer C. T., Springall H. D., White T. R.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1406—1410 (англ.)

На основе термохим. исследования тетрагидропирана, а также литературных данных по ROR′ (R = R′ = CH_3; R = R′ = C_2H_5; R = CH_3, R′ = C_2H_5) средняя величина энергии связи C—O в простых эфирах E(C—O) принята равной 84,3 *ккал/моль*. Эта величина применена для анализа мол. структуры дигидропирана (I), тетрагидрофурана (II), дифенилового эфира (III), дибензопирана (IV) и дибензофурана (V), для которых вычислена разность ΔE между атомной теплотой образования и суммой средних энергий всех связей в молекуле (7,5; −2,9; 83,5; 91,2; 87,6 *ккал/моль* для I, II, III, IV и V соответственно). Положительный знак ΔE отвечает стабилизации молекулы, отрицательный — напряжению. Интерпретация результатов проведена в терминах теории резонанса. Часть IV см. РЖХим, 1958, 60141. Е. Шусторович

69754. Термохимическое определение энергий связей. Сообщение 1. Энергия связей Sn—C в тетраметил- и тетраэтилолове. **Баландин А. А., Клабуновский Е. И., Козина М. П., Ульянова О. Д.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 1, 12—17

Изучены теплоты горения (ТГ) и теплоты образования (ТО) из элементов тетраметилолова (I) и тетраэтилолова (II), а также энерги связи Sn—C. ТГ при процессе изотермич. соединения I и II с газообразным кислородом при 1 *атм* соответственно равны $-\Delta H^{20}$(жидк.) 905,7 и 1545,9 *ккал/моль*; $-\Delta H^{20}$(газ) 913,9 и 1557,7 *ккал/моль*. Продукты сгорания: SnO_2(тв.), H_2O(жидк.), CO_2(газ) и N_2(газ). ТО I и II из элементов при 25° соответственно равны: $-\Delta H^{25}$(жидк.) 19,2 и 28,5 *ккал/моль*; $-\Delta H^{25}$(газ) 11,0 и 16,7 *ккал/моль*. Средние энергии связей Sn—C в I и II рассчитаны

по аддитивной схеме из ТО из атомов, находящихся в основных состояниях. Энергия связи в I 43,0 и в II 30,4 *ккал/моль*. Приведены спектры комб. расс. I и II.
О. Ульянова

69755. **Спектр испускания иона диацетилена. Изучение *T*-полос Шюлера при высоком разрешении. Каллом он** (An emission spectrum of the diacetylene ion. A study of Schüler's «*T*» spectrum under high resolution. Callomon J. H.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 10, 1046—1074 (англ.)

Изучен спектр испускания нормального (C_4H_2) и полностью дейтерированного (C_4D_2) диацетилена, в разрядной трубке Шюллера с добавкой гелия на спектрографе с дифракционной решеткой. Спектр впервые был получен Шюллером и Рейнебеком (Schüler H., Reinebeck L., Z. Naturforsch., 1951, **6a**, 160, 270) в разряде через смесь ряда органич. в-в с инертным газом и назван ими *T*-спектром (4800—6500 А) и приписан молекуле диацетилена. Колебательные частоты, проявляющиеся в *T*-спектре, не совпадают с колебаниями молекулы диацетилена в нормальном состоянии, хотя и близки к ним. Анализ структуры показал, что симметрия молекулы в обоих состояниях *T*-спектра одинакова и не ниже, чем у линейной молекулы. Линейная структура подтверждена также анализом вращательной структуры. Вращательная структура показывает, что исследуемый спектр является переходом $\Pi_u - \Pi_g$ или $\Pi_g - \Pi_u$. Дублетная структура нижнего и верхнего состояний указывает, что носителем *T*-спектра является ион $C_4H_2^+$. Этот вывод подтверждает также рассмотрение электронной конфигурации и наличие серий Ридберга в спектре поглощения молекулы диацетилена. Определены вращательные постоянные исследуемого иона.
Н. Прилежаева

69756. **Масс-спектры и относительные чувствительности некоторых полифенилов. Брадт, Молер** (Mass spectra and relative sensitivities of some polyphenyls. Bradt Paul, Mohler Fred L.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1958, **60**, № 2, 143—145 (англ.)

Исследованы масс-спектры *м*-тетрафенила (I), *м*-гексафенила (II) и *м*-октафенила (III). Показано, что мол. линия является основной во всех исследованных масс-спектрах: отношение суммы всех осколочных линий к молекулярной не превосходит 2. При испарении в ионизационную камеру известной смеси, состоящей из *м*-трифенила, I, *м*-пентафенила, II и III, по мол. пикам измерены относительные ионизуемости молекул. Показано, что они относятся соответственно, как 1 : 1,87 : 2,98 : 4,02 : 5,76, т. е. растут быстрее, чем мол. веса.
Е. Франкевич

69757. **Некоторые результаты исследования с большой дисперсией электронного спектра испускания формальдегида. Робинсон** (Some results of the high dispersion electronic emission spectrum of formaldehyde. Robinson G. Wilse), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 7, 699—710 (англ.)

Исследован с большой дисперсией спектр испускания и поглощения формальдегида в области 3400—4400 А. Дано предварительное отнесение наблюдаемых полос к различным электронноколебательным уровням верхнего и нижнего состояния. Анализ эксперим. данных позволяет высказать предположение о том, что в исследованном верхнем электронном состоянии молекула формальдегида имеет неплоскую конфигурацию.
В. Алексанян

69758. **О спектрах испускания углеводородов и спиртов жирного ряда в безэлектродном тлеющем разряде. Колюбин А. А.** В сб.: Некоторые вопр. инж. физ. Вып. 2. М., 1957, 100—136

Исследованы спектры испускания метана, изооктана, метилового, бутилового и изоамилового спиртов при действии ВЧ-разряда. Обсуждаются характер действия ВЧ-разряда и продукты распада паров органич. соединений жирного ряда.
А. Мальцев

69759. **О классификации вторичного свечения. Степанов Б. И., Апанасевич П. А.**, Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 5, 772—775

Теоретически рассмотрен критерий С. И. Вавилова (Собр. соч. Т. 2. Статьи 20, 28 и 29. Изд. АН СССР, 1952) для отделения люминесценции от рассеяния света. Разбирая вопрос с позиций классич. теории (анализ решения ур-ния электрич. диполя) и с точки зрения квантовой электродинамики (атом с тремя уровнями), авторы пришли к выводу, что разделение рассеяния и люминесценции по признаку тушения невозможно, если под тушением понимать уменьшение выхода. Классификация по признаку длительности послесвечения неоднозначна и иногда может привести к неверным результатам. Для классификации явлений преобразования света авторы предлагают использовать признак совпадения или расхождения спектра послесвечения со спектром стационарного режима. Полное совпадение указывает на наличие фотоалюминесценции.
В. Ермолаев

69760. **К вопросу о спектральном действии вторичной флуоресценции. Будо, Домби, Хорван** (Beiträge zur Frage der spektralen Wirkung der Sekundärfluoreszenz. Budó A., Dombi J., Horvai R.), Acta phys. et chem. Szeged, 1957, **3**, № 1—4, 3—15 (нем.)

Указан способ подсчета действия вторичной флуоресценции на спектры излучения в различных условиях возбуждения и наблюдения, а также способ определения истинного спектра флуоресценции исследуемого в-ва. Разобран случай круглой кюветы и возбуждения пучком монохроматич. света круглого сечения, а также наблюдение со стороны возбуждения, на просвет и поперечное. Вычисленный в различных условиях наблюдения истинный спектр р-ра флуоресцеина хорошо совпадает. Истинный спектр не зависит от конц-ии, толщины слоя и длины волны возбуждающего света.
В. Ермолаев

69761. **Поляризация полос люминесценции хлорофилла и феофитина. Кравцов Л. А., Грузинский В. В.**, Докл. АН БССР, 1957, **1**, № 3, 103—106

С помощью фотоэлектрич. поляриметра измерялась степень поляризации флуоресценции хлорофилла *a* (I) в спирто-глицериновом р-ре и феофитина *a* (II) в циклогексаноле в зависимости от длины волны спектра излучения указанных в-в. Степень поляризации (p) I равна 8,5% в 1-й полосе флуоресценции (660—700 $m\mu$) и падает до 4,3% во 2-й полосе (720—750 $m\mu$). Аналогичные данные получены и для II: $p_1 = 9\%$, $p_2 = 2\%$. На основании этого авторы приписывают 1-ю и 2-ю полосы флуоресценции в I и II различным электронным переходам с двух возбужденных электронных уровней.
В. Ермолаев

69762. **Спектры флуоресценции, спектры отражения и время затухания флуоресценции кристаллических молекулярных соединений. Чекалла, Шмиллен, Магер** (Fluoreszenzspektren, Reflexionsspektren und Fluoreszenzabklingzeiten von kristallinen Molekülverbindungen. Czekalla J., Schmillen A., Mager K. J.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 8, 1053-1056 (нем.)

Исследовались поглощение и флуоресценция кристаллич. молекулярных соединений (МС) гексаметилбензола (I) с хлоранилом (II), 2,5-дихлорхиноном, 2,4,7-тринитрофлуореноном, 1,3,5-тринитробензолом и тетрахлорфталевым ангидридом (III) при комнатной т-ре и −190°. Спектры поглощения определялись по методу Кортюма (РЖХим, 1957, 4704) путем измерения спектра отражения смешанного порошка МС с KBr с последующим пересчетом. Спектры поглощения и флуоресценции кристаллич. МС I с различными акцепторами зеркально симметричны, хотя макси-

мумы спектров смещаются при переходе от **I** к **III** на 7000 *см*$^{-1}$. Время затухания люминесценции кристаллич. МС I и других ароматич. углеводородов с тринитробензолом и III равно нескольким единицам 10^{-9} сек. Авторы считают, что фотолюминесценция кристаллич. МС может быть объяснена флуоресценцией переноса электрона. См. также РЖХим, 1957, 73755, 1958, 20384. В. Ермолаев

69763. К теории тушения флуоресценции растворов. **Розман И. М.**, Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 4, 536—538

Используя метод Маркова, автор получил выражения для закона затухания и тушения флуоресценции при переносе электронной энергии от возбужденной молекулы к молекулам другого вида, распределенным в пространстве статистически и неподвижным в течение времени жизни возбужденного состояния. Сила взаимодействия предполагается спадающей обратно пропорционально шестой степени расстояния между молекулами. Ф-лы для выхода и времени затухания люминесценции совпадают с ф-лами, полученными другими методами Фёрстером (Förster Th., Z. Naturforsch., 1949, 4a, 321) и М. Л. Галаниным (РЖХим, 1956, 12469). В. Ермолаев

69764. Затухание фотолюминесценции растворов. **Яблонский** (Decay of photoluminescence of solutions. **Jabłoński Aleksander**), Acta phys. polon., 1957, 16, № 6, 471—479 (англ.; рез. русск.)

Ранее автором было изучено влияние на затухание фотолюминесценции ряда факторов, приводящих к отклонениям затухания от экспоненциального закона. В настоящей работе принято во внимание влияние соседних молекул на вероятность переходов, включая излучение фосфоресценции. Такие изменения, осуществляющиеся в определенных органолюминофорах, исследованы Францковяком (РЖХим, 1958, 63560). При расчете люминесцирующие молекулы разбивались на группы, различным образом возмущенные окружающей средой. Предполагалось, что молекулы, принадлежащие различным группам, имеют различную вероятность излучения. Закон затухания люминесценции, наблюдаемый на опыте, обусловливается наложением затухания молекул различных групп. Часто имеет место наложение нескольких экспоненциально затухающих свечений. Получено также выражение для затухания параллельно и перпендикулярно поляризованного компонента свечения. В. Ермолаев

69765. Концентрационное тушение флуоресценции растворов некоторых ароматических соединений. **Даммерс-де-Клерк** (Concentration quenching in fluorescent acene solutions. **Dammers-de Klerk A.**), Molec. Phys., 1958, **1**, № 2, 141—150 (англ.; рез. франц., нем.)

Измерена зависимость интенсивности флуоресценции р-ров бензола (**I**), нафталина (**II**) и антрацена (**III**) в *н*-гексане при 25° от их конц-ии. Показано, что концентрационное тушение флуоресценции **I** в р-ре может быть объяснено простым тушением при столкновении. В р-рах **II** и **III** процесс тушения происходит путем образования нестабильного возбужденного комплекса, получающегося при столкновении возбужденной и невозбужденной молекул **II** и **III**. Необычный ход кривой тушения **II** в зависимости от конц-ии приписывается способности возбужденного комплекса **II** флуоресцировать. Среднее время затухания флуоресценции, вычисленное из измерений тушения, равно $2\cdot10^{-6}$ для **I** и $5\cdot10^{-7}$ сек. для **II**. Из резюме автора

69766. Исследования квантовых выходов светящихся веществ с точки зрения их применимости для измерения излучения в ультрафиолетовой области спектра. **Хамман** (Untersuchungen über die Quantenausbeute von Leuchtstoffen unter Berücksichtigung ihrer Anwendung bei Strahlungsmessungen im UV. **Hamman Joachim-Friedrich**), Z. angew. Phys., 1958, **10**, № 4 187—192 (нем.)

Для ряда флуоресцирующих в-в измерялась зависимость квантового выхода (КВ) люминесценции от длины волн возбуждающего света. Показано, что КВ флуоресценции слоя салицилата натрия постоянен при возбуждении в области 2300—3400 А. КВ флуоресценции мелкокристаллич. слоя антрацена также не изменяется в области 2300—3700 А (наблюдение в обоих случаях со стороны возбуждения и на просвет). КВ свечения флуоресцеина в р-ре постоянен в области 3100—5100 А (наблюдение со стороны возбуждения). Указанные в-ва могут применяться для измерения относительных квантовых интенсивностей в УФ-области спектра. В. Ермолаев

69767. О применимости функции Кубелки-Мунка к спектрам отражения порошков. **Кортюм, Шрейер** (Über die Gültigkeit der Kubelka-Munk-Funktion für Reflexionsspektren an Pulvern. **Kortüm G., Schreyer G.**), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 12, 1018—1022 (нем.)

Исследована пригодность функции Кубелки-Мунка для описания кривых отражения порошков со слабой и умеренно высокой поглощающей способностью в условиях освещения их диффузным светом и наблюдения в направлении, перпендикулярном поверхности отражающего слоя. Данные, полученные для взятого в качестве объекта исследования дидимового фильтра BG-20, показывают, что как в условиях наблюдения $R_{D,0}$ так и $R_{45°,0}$ функция Кубелки — Мунка позволяет получить типичные кривые цветности с точностью ± 2%. С такой же точностью поддается определению конц-ия окрашенного порошка в смеси с нейтр. порошком, не поглощающим в исследуемой области спектра, что показано на примере измерений кривых отражений смесей K_2CrO_4 с MgO. В. Александров

69768. Дибромамин: ультрафиолетовые спектры поглощения и полярографическое изучение. **Джоханнессон** (Dibromamine: ultraviolet absorption spectra and polarographic studies. **Johannesson J. K.**), Chemistry and Industry, 1958, № 4, 97—98 (англ.)

С помощью УФ-спектров и полярограмм показано, что бром в присутствии некоторого избытка NH_3 (при pH 8,2) образует монобромамин (λ (макс.) 277 *m*μ). При более низком отношении NH_3 : Br образуется смесь моно- и дибромамина (появляется второй максимум при λ 230 *m*μ). Получить чистый дибромамин не удалось. При р-ции брома с алкиламинами образуются моно- и дибром-N-алкиламины, выделяемые в чистом виде (N-монобромметиламин имеет λ (макс.) 288 *m*μ, N-дибромметиламин — λ (макс.) 236 *m*μ). Б. Головнер

69769. К вопросу о строении бензгидроксамовых кислот и некоторых их производных. **Усова Е. М., Ворошин Е. М.**, Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 1, 120—123

Исследованы УФ-спектры поглощения р-ров бензамида (**I**), моно- (**II**) и дибензгидроксамовой к-т (**III**) и α- (**IV**) и β-форм (**V**) трибензгидроксамина в различных р-рителях с целью изучения их структуры. Определено, что **II**, **III**, **IV** и **V** имеют структуры соответственно: $C_6H_5CONHOH$, $C_6H_5CONHOCOC_6H_5$, $C_6H_5CON(COC_6H_5)OCOC_6H_5$ и $C_6H_5C(OCOC_6H_5){=}NCOC_6H_5$ (в этаноле). В 96%-ной H_2SO_4 **I**—**III** находятся в виде катионов: $C_6H_5CON^+H_3$, $C_6H_5CON^+H_2OH$, $C_6H_5CON^+H_2OCOC_6H_5$, а **IV** и **V** превращаются в **III** и бензойную к-ту. В алкоголяте Na **II** и **III** ионизованы по анионному типу: $C_6H_5CONH—O^-$ и $C_6H_5CO—N^-—OCOC_6H_5$. И. Коровина

69770. **Спектр тиазола. Алберт** (The spectrum of thiazole. Albert A.), Chemistry and Industry, 1957, № 38, 1271—1272 (англ.)

Получены УФ-спектры поглощения нейтр. молекулы тиазола (в воде при pH 5) и катиона (в виде соли HCl), содержащие максимумы соответственно при 235 ($\lg\varepsilon = 3{,}51$) и 237 *мμ* ($\lg\varepsilon = 3{,}61$). В. Винокуров

69771. **Исследование в области пиримидиноимидазолонов. IV. Спектры поглощения пиримидиноимидазолонов в ультрафиолетовой области. Прокофьев М. А., Антонович Е. Г., Швачкин Ю. П.,** Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 3, 199—209

Измерены УФ-спектры в области 225—320 *мμ* двенадцати пиримидино-1,2 : 1′,2′-имидазолонов-4′ (I) и пиримидино-2,3 : 2′,3′-имидазолонов-5′ (II) при значениях pH 0—14. Из УФ-спектров рассчитаны константы кислотной ионизации II. Определены границы pH существования кислотных, нейтр. и основных форм I и II, и даны структурные ф-лы. Сообщение III см. РЖХим. 1957, 47991. И. Коровина

69772. **Структурные особенности при взаимодействии некоторых органических ионов с альбумином сыворотки. II. Петиколас, Клоц** (Structural specificities in the interactions of some organic ions with serum albumin. II. Peticolas Warner L., Klotz Irving M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5257—5262 (англ.)

Исследуются спектры комплексов альбумина сыворотки человека (АСЧ) с органич. ионами (ОИ) 3- (I) и 4-(*n*-диметиламинофенилазо)-коричной (II), -дигидрокоричной (III) и -гиппуровой (IV) к-т. В спектрах комплексов с III и IV, где расстояния между активными группами (АГ) COOH и $(CH_3)_2N$ могут уменьшаться из-за свободного вращения до 13 A, наблюдается батохромный сдвиг. В спектрах комплексов с I и II, где свободного вращения нет и расстояние между АГ равно 15—16 A, батохромный сдвиг отсутствует. В то же время термодинамич. характеристики р-ций всех рассмотренных ОИ с АСЧ идентичны и указывают на одинаковую степень их связывания боковыми цепями протеина. Очевидно, батохромные сдвиги в спектрах ОИ появляются только при их связи со специфичными боковыми цепями АСЧ, и зависимость спектров от расстояний между АГ ОИ позволяет определять расстояния между этими специфичными боковыми цепями протеина. Предыдущ. сообщение см. Klotz J. M., Burkhard R. K., Urquhart J. M., J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 202. Н. Гамбарян

69773. **Соединения с двумя электронодонорными системами. II. О явлениях цветности у производных N-(фенилглицил)-O-(3-нитробензоил)-*n*-аминофенола. Смирнов Е. А.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, 10, 2682—2692

Синтезированы производные N-(фенилглицил)-O-(3-нитробензоил)-*n*-аминофенола (I), где X = H, CH_3 и OCH_3 в орто-, мета и пара-положениях. I получены взаимодействием соответствующих ароматич. аминов с N-(хлорацетил)-O-(3-нитробензоил)-*n*-аминофенолом, т. пл. 157,5—158°. Приведены X, т. пл. в °C; *n*-CH_3, 157,5—158; *м*-CH_3, 141,0—141,5; *o*-CH_3, 115—116; *o*-CH_3O, 154,5—155,3 и 157,5—158 (диморфизм); *м*-CH_3O, 123—124; *n*-CH_3O, 140—141 и 144—145 (диморфизм); H, 193,5—194. Все I, кроме I (X = H), глубоко окрашены. Для некоторых из них (X = *м*-CH_3, *o*-CH_3) получены слабоокрашенные модификации, а I (X = *n*-OCH_3) получено в двух глубокоокрашенных модификациях. Исходное I (X = H) получено только в слабоокрашенной модификации. Наличие двух цветных модификаций в кристаллич. состоянии объясняется в рамках ранее развитых автором представлений (Ж. общ. химии, 1940, 10, 43, 1377; 1947, 17, 309; 1950, 20, 696; РЖХим, 1956, 21692, 60748, 64227) двумя возможными способами взаимодействия электронофильной группы *BK* с электронодонорными группами *AK* и *A′K*. Слабоокрашенная модификация сопоставляется с взаимодействием *BK* с *AK*, электронодонорные свойства которой по сравнению с *A′K* выражены слабее. Кривые спектров поглощения трех из синтезированных I (X = H, *n*-CH_3 и *n*-OCH_3) оказались весьма сходными между собой и с кривыми, полученными сложением поглощений двух компонент: содержащей электронодонорную систему аналогичную *A′K* и содержащей *BK* и *AK*. Это показывает, что фактор, обусловливающий окраску соединений в кристаллах, в р-ре в значительной степени отсутствует. При высоких конц-иях (0,02—0,2 *M*) наблюдаются отклонения от закона Бера, следовательно, в этих условиях взаимодействие между электронофильной и электронодонорной системами, нарушенное в разб. р-рах, восстанавливается. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 386. В. Алексанян

69774. **Поляризация полос поглощения в электронном спектре антрахинона. Попов К. Р.,** Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 3, 404—406

С целью интерпретации некоторых полос поглощения антрахинона (I) исследованы поляризованные спектры поглощения слоев частично ориентированных молекул I, растворенного в бутирале, а также натриевой соли β-антрахинонсульфокислоты, растворенной в поливиниловом спирте. Полученные в области 360—460 *мμ* кривые поглощения включают 3 полосы с максимумами при 252,5, 272 и 325,5 *мμ*. На основании спектрального хода дихроизма делается вывод, что эти полосы принадлежат разным электронным переходам, в противоположность работе Морана и Стонхилла (РЖХим, 1958, 38629), где полоса 272 *мμ* трактуется как колебательная. Полосы 325 и 252,5 *мμ* поляризованы одинаково. Характер поляризации полосы 272 *мμ* указывает на то, что момент соответствующего электронного перехода перпендикулярен моментам двух других переходов. М. Бродин

69775. **Электронные и колебательные состояния плейадиенов. Сидман** (Electronic and vibrational states of the pleiadienes. Sidman Jerome W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4217—4225 (англ.)

Исследованы электронные спектры поглощения и флуоресценции ацеплейадиена (I) и ацеплейадилена (II). Измерены спектры монокристаллов I и II при 77° K, смешанных кристаллов с пиреном (исследуемое соединение в виде небольших примесей) при 77 и 4° K и стеклообразного р-ра в смеси этилового и метилового спиртов при 77° K. Спектры кристаллов исследовались в поляризованном свете. Получены также спектры поглощения I и II в области 4—15 μ. Приводятся данные о положении и интенсивности полос поглощения I и II в смешанных кристаллах с пиреном при 4° K, расположенных в области 16 000—22 000 $см^{-1}$, и полос флуоресценции в спектре таких же кристаллов II в области 17 800—14 500 $см^{-1}$. I не обнаруживает люминесценции ни в смешанных, ни в чистых кристаллах, ни в стеклообразном состоянии при возбуждении ртутными линиями 3660 и 4358 A. Пользуясь данными поляризационных спектров кристаллов этих соединений и исходя из свойств симметрии, классифицируют низшие электронные переходы, обусловливающие исследуемую область поглощения, как ${}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$ для I и ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$ для II, а также классифицируют их, пользуясь полуэмпирич. моделью Плэтта, применяемой для кето-конденсированных углеводородов для II, и пользуясь теорией МО ЛКАО для I. По данным

электроноколебательных и колебательных спектров проведен анализ и классификация колебательных частот. В электронном спектре поглощения сильнее всего представлена колебательная частота 1628 *см*$^{-1}$, в спектре люминесценции 1339 *см*$^{-1}$. Кристаллы I и II обнаруживают сильный дихроизм. «Давыдовское» расщепление полосы 0—0 у II 1890 *см*$^{-1}$. На основании данных поляризационных спектров сделан вывод о кристаллич. структуре обоих соединений: кристаллич. решетка II подобна решетке пирена и в спектре I наблюдается эффект кристаллич. поля 2-го порядка (влияние второго электронного перехода на колебательную структуру первого), указывающий на то, что симметрия свободной молекулы выше группового фактора кристалла. А. Никитина

69776. **Спектр поглощения хлорциклопропана в дальней ультрафиолетовой области. Эберлин, Пиккетт** (Far ultraviolet spectra of chlorocyclopropane. Eberlin Elspeth C., Pickett Lucy W.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1439—1440 (англ.)

Методом, описанным ранее (Harrison и др., J. Chem. Phys. 1950, 18, 221), исследованы спектры паров хлорциклопропана (I) и, менее полно, хлорциклогексана (II). Полученные результаты сравнены с результатами для спектров циклопропана (III) (РЖХим, 1953, 6053) и циклогексана (IV) (Pickett и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4862) I обнаруживает значительный батохромный сдвиг относительно III, сдвиг II по отношению к IV значительно меньше. Автор интерпретирует полученные результаты как указание на сопряженную связь Cl с кольцом III. И. Коровина

69777. **Окраска и строение. V. Инданилиновые красители. Хюниг, Рихтерс** (Farbe und Konstitution. V. Indanilinfarbstoffe. Hünig Siegfried, Richters Peter), Liebigs Ann. Chem., 1958, 612, № 1—3, 282—288 (нем.)

Установлено, что λ(макс.) видимых спектров поглощения для ряда инданилиновых красителей общей ф-лы O=CC(CH$_3$)=CHC(=NX)CH=CH (I) возрастает с возрастанием полярографич. потенциалов $E_{1/2}$ полуволн исходных для I N,N-двузамещ. *n*-фенилендиаминов (II). Найдено, что все заместители, усиливающие хиноидный характер фенилендиаминной части молекулы или бензоидный — хиноидной части, вызывают батохромное смещение. I синтезированы описанной ранее (Vittum, Brown, J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 2235) р-цией *о*-крезола (12,5 ммолей) и II (13,8 ммолей) и очищены хроматографией на Al_2O_3 (перечисляются в-во, X, выход в %, т. пл. в °C (р-ритель)): Iа, 4'-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 83, 126 (из метилциклогексана; Iб, 4'-$(C_2H_5)_2NC_6H_4$, 60, —; Iв, 4'-N$(C_2H_5)(C_2H_4OH)C_6H_4$, 90, —; Iг, 4-(N-пирролидил)-C_6H_4, 93, 143; Iд, 4-(N-морфолил)-C_6H_4, 99, 142; Iе, юлолидил-6, 77, —; Iж, 4-$(CH_3)_2$N-2-$CH_3C_6H_3$, 84, 116; Iз, 4-$(CH_3)_2$N-3-$CH_3C_6H_3$, —; —; Iи, 4-$(CH_3)_2$N-2,6-$(CH_3)_2C_6H_2$, 57, —; Iк, 4-$(CH_3)_2$N-2-ClC_6H_3, 93, 111,5; Iл, 4-$(CH_3)_2$N-2-BrC_6H_3, 98, 111,5. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 68184. А. Сергеев

69778. **Поглощение света в пирролах. Часть I. Ультрафиолетовые спектры. Эйснер, Гор** (The light absorption of pyrroles. Part I. Ultraviolt spectra. Eisner Ulli, Gore P. H.), J. Chem. Soc., 1958, March, 922—927 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения 42 производных пиррола. В спектрах простых алкилпроизводных снижена интенсивность полосы *A* пиррола и отсутствует полоса *B*. Последняя вновь появляется в более сложных алкилпроизводных пиррола. При введении заместителей, способных вступить в сопряжение с пиррольным кольцом, в спектре поглощения появляется новая полоса, интерпретируемая авторами как полоса типа *K*. В ряду заместителей CN < CO_2H < CO_2R < < CH = N — OH < CHO ~ $COCH_3$ < $COCO_2R$ < CH = =$CHCOCH_3$ < CH = CHCOPh наблюдается постепенное смещение этой полосы в сторону длинных волн. Введение алкильных заместителей в орто-положение к сопрягающейся группе при наличии стерич. препятствий приводит к уменьшению интенсивности *K*-полосы. Установлено, что в дипиррилметанах пиррольные кольца слабо сопряжены через метиленовую группу (энергия сопряжения ~ 1,7 *ккал/моль*). 3-замещ. пирролы по сравнению с 2-замещ. производными поглощают в более коротковолновой области. Это говорит о том, что сопряжение заместителя с кольцом в возбужденных состояниях в 3-замещ. пирролах слабее. Характерной чертой исследованных спектров является то, что их общий вид, в особенности коэф. поглощения ε больше зависит от положения заместителя, чем от его природы. В. Алексан[illegible]

69779. **Исследование соединений серы, структурно связанных с глутаровой и пимелиновой кислотами, в частности, 1,2-дитиолановой системы. Шотте** (Studies on sulphur compounds related to glutaric and pimelic acid with special reference to the 1,2-dithiolane system. Schotte Lennart), Arkiv kemi, 1956, 9, № 5, 441—469 (англ.)

Синтезированы *рац*-1,2-дитиоландикарбоновая-3,5 к-та, энантиоморфная форма 1,2-дитиоциклогептандикарбоновой-3,7 к-ты и некоторые родственные соединения. Обсуждается синтез, разделение диастереомеров и конфигурация исходных в-в, α,α'-дибромоглутаровой и -пимелиновой к-т. Дан обзор методов синтеза α,α'-димеркаптодикарбоновых к-т. Изложены возможные р-ции синтеза циклич. дисульфидов из галогенидов и щел. дисульфидов. Синтезирована 1,2-дитиолан-карбоновая-4 к-та, вероятно содержащаяся в аспарагусе. Особое внимание уделено исследованию физ.-хим. свойств циклич. дисульфидов, отличающихся размерами циклов. Влияние заместителей, подобных карбоксильной группе, на характеристич. УФ-спектр дисульфидов приписывается индуктивному эффекту. Исследованы 3- и 4-замещ. дитиоланы. Установлено тесное сходство между 1,2-дитиоланом (I) и его 4-замещ. производными. Изучены ИК-спектры поглощения связей C—S; S—S и C=S. В производных I обнаружены частоты вал. кол. S—S, превосходящие значения, общепринятые для дисульфидов. Рассмотрено ИК-поглощение карбоксильных групп в кислых солях. Произведены полярографич. исследования 5-, 6- и 7-членных циклич. дисульфидных к-т. Производные I (включая α-липоевую к-ту) дают отчетливые полярографич. волны, напоминающие полярографич. волны для линейных диселенидов. Отмечается влияние заместителей на меркурирование связи S—S при различных pH. Методом дебаеграмм установлена связь между пространственным строением 1,2-дитиоландикарбоновой-3,5 и α,α'-димеркаптоглутаровой к-т. Получен квазирацемат между (+) тиофандикарбоновой-2,5 и (—) 1,2-дитиоландикарбоновой-3,5 к-тами. Возможность замещения фрагмента CH_3—CH_2 группой S—S прямо связана с конформацией группы S—S и с почти плоским строением цикла I. Обсуждается структура некоторых циклич. полисульфидов. Из данных УФ- и ИК-спектроскопии и из полярографии следует, что существование разветвленных серных цепочек является маловероятным. Подчеркиваются особые свойства кольца I, отличающие его от дисульфидов. Т. Роб[illegible]

69780. **Спектральная фотометрия соединений тринитробензола с сульфитами, сульфидами и цианидами. Чута, Беранек** (Spektrální fotometrie sloučenin trinitrobenzenu se siřičitany, sirníky a kyanidy. Čůta František, Beránek Eduard), Chem. listy, 1957, 51, № 9, 1669—1676 (чешск.)

Спектрофотометрически изучены свойства и структура окрашенных в красный цвет аддуктов *симм*-тринитробензола (I) с сульфитами (II), сульфидами (III) и цианидами (IV), которые подобны аддуктам I с гидроксилами, но однако образуются в большинстве при более низком pH. У соединений I с II методом непрерывных вариаций установлено мол. отношение обоих компонентов 1 : 1 при pH ~ 9. Это соединение образуется в щел. среде выше pH 7 и характеризуется максимумами поглощения при 462 и 470 *м*μ. Его кривая погашения при 462 мμ в зависимости от конц-ии $SO^{2}{}_{3}^{-}$ вполне подчиняется закону Ламберта — Бера. При более высоких конц-иях $SO^{2}{}_{3}^{-}$ красный р-р обесцвечивается. Также на свету окраска слабеет под влиянием фотохимич. разложения указанного соединения. Взаимодействие I с III протекает аналогично как с II; однако окраска устойчива только несколько секунд, после чего р-р приобретает постоянную желтую окраску от присутствия динитроанилина и тетранитроазобензола, образующихся восстановлением I под действием III. Кривая погашения аддукта I с III, определенная с применением проточной кюветы, имеет максимум при 461 *м*μ. Мол. отношение обоих компонентов в виду неустойчивости окраски можно только предположительно считать равным 1 : 1. Взаимодействие I с IV протекает очень медленно. Соответствующий красный аддукт переходит в нерастворимый коричневатый продукт. Аналогичные свойства имеет также и водн. р-р соединения I с IV, выделенного по Мейсенгеймеру (Meisenheimer J., Ann., 1902, 225, 323). Кривая погашения этого в-ва, измеренная в проточной кювете при pH 9, имеет слабый максимум при 440 *м*μ. Образование цветных соединений I с II—IV можно объяснить присоединением SO_3^{2-}, SH^- и CN^- к молекуле I. Соответствующие окрашенные анионы образуются только в пределах pH, в которых указанные анионы II — IV способны существовать. При избытке этих анионов возможность мезомерии аддукта после присоединения наибольшего их числа исчезает и р-р обесцвечивается. Из конц-ии окрашенного аниона $[C_6H_3(NO_2)_3 \cdot SO_3]^{2-}$, которая была определена при pH 8 спектрофотометрически для постоянной конц-ии I и различных конц-ий SO_3^{2-}, вычисленных по 2-й константы диссоциации H_2SO_3, вычислена константа распада аддукта I с II. После экстраполяции к нулевой конц-ии II ее величина составляет $(1{,}8\pm0{,}1)\cdot10^{-3}$.

К. Kámen

69781. **К вопросу о комплексообразовании в системе анилин — нитробензол. Коханенко П. Н.,** Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1957, № 1, 135—139

Показано, что при калориметрич. анализе смесей анилина (I) и нитробензола (II) по диаграмме интенсивность света — состав, имеющей максимум вблизи соотношения компонент 1 : 1, нельзя сделать вывод о наличии или отсутствии комплексообразования (К). Сделана попытка получить спектры поглощения (СП) смесей I с II. В СП смеси обнаружено появление интенсивной полосы при 3830А. Появление поглощения в области 3200—4000А наблюдалось также в СП р-ров смеси в *н*-гексане и безводн. спирте. Если окраска смеси связана с К, то при нагревании смеси следует ожидать ослабления окраски. Это подтверждено исследованиями температурной зависимости (20—170°) обезгаженной смеси при 5360А. Окончательный вывод о наличии или отсутствии К в смеси I и II можно сделать после тщательного изучения структуры СП.

В. Базов

69782. **К проблеме дополнительных координат в колебательных и вращательных спектрах многоатомных молекул. Голд, Даулинг, Мейстер** (On the «redundant coordinate» problem in the rotational-vibrational spectra of polyatomic molecules. Gold Raymond, Dowling Jerome M., Meister Arnold G.), J. Molec. Spectrosc., 1958, 2, № 1, 9—26 (англ.)

При расчете колебательных и вращательных спектров многоатомных молекул, в которых число внутренних координат превышает число колебательных степеней свободы, удобно введение дополнительных координат сверх обычно используемых естественных. При этом кинематич. и динамич. матрицы становятся особенными в связи с линейной зависимостью координат. В работе предлагается способ введения координат симметрии и неявного отделения дополнительных координат путем их ортогонализации в процессе расчета к остальным координатам. Это приводит к не зависящим от дополнительных координат силовым константам. Рассмотрен метод определения производных от моментов инерции $I_{\alpha\beta}$ молекулы по естественным координатам q_i в случае введения добавочных координат. Величины $j^{\,i}_{\alpha\beta} = \partial I/\partial q_i$ табулированы для молекулы ZX_3Y с тетраэдрич. углами между связями.

Е. Никитин

69783. **О происхождении членов взаимодействия в колебаниях молекул. Бюрнелль, Дюшен** (On the origin of interaction terms in molecular vibrations. Burnelle Louis, Duchesne Jules), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 726—727 (англ.)

Обсуждаются возможности объяснения отрицательных знаков силовых постоянных взаимодействия связей в молекулах с ординарными связями. В случаях H_2O, H_2S, H_2Se, AsH_3, SbH_3 и галоидных соединений ртути отрицательные знаки возникают вследствие аномального хода потенциальной кривой, обусловленного силами Ван-дер-Ваальса. С другой стороны, *s,p*-гибридизация приводит к положительному знаку, и этот результат не изменяется при учете роли неспаренных электронов. Взаимодействие между конфигурациями влечет за собой отрицательный знак, если в возбужденных состояниях обе связи сокращаются или удлиняются. Если же одна связь сокращается, а другая удлиняется, то возникает положительный знак. Все факторы, влияющие на изучаемые знаки, должны быть более детально изучены с колич. точки зрения.

М. Ковнер

69784. **Силовые постоянные тетраэдрических молекул. Пистoриус** (Force constants of tetrahedral molecules. Pistrorius C. W. F. T.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 514—515 (англ.)

По методу, описанному в предыдущей работе автора (РЖХим, 1958, 38634), вычислены по эксперим. данным других авторов, силовые постоянные молекул с симметрией T_d: SiF_4, GeF_4, $SiCl_4$, $GeCl_4$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SiBr_4$, $GeBr_4$, $SnBr_4$, $PO_4^{3-}(H_3PO_4)$, $PO_4^{3-}(K_3PO_4)$, SO_4^{2-}, GrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, ClO_4^{-}, JO_4^{-}, AsS_4^{2-}, SbS_4^{2-}, $CdBr_4^{2-}$, CdJ_4^{2-}. Приводятся значения постоянных f_{dd}, f_d, $f_{d\alpha} - f_{d\alpha'}$, $f_\alpha - f_{\alpha\alpha'}$, $f_{\alpha\alpha} - f_{\alpha\alpha'}$, причем для последних трех постоянных указано по два значения. Для CF_4, CCl_4, CBr_4 силовые постоянные имеют мнимые значения.

М. Ковнер.

69785. **Колебательные спектры ароматических соединений. V. Расчет и интерпретация колебательных спектров метаксилола. Ковнер М. А., Богомолов А. М.,** Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 3, 301—308

Выполнен расчет частот колебаний и предложена полная интерпретация колебательных спектров *м*-ксилола. Изучено 2 варианта силовых постоянных, основанных на различных оценках неактивных частот B_{2u}, C_6H_6 и C_6D_6. Расчет приводит к лучшему согла-

сию опытных и вычисленных частот *м*-ксилола, если для упомянутых неактивных частот принять их значения из работ Миллера (РЖХим, 1957, 3485) и Бродерсена и Лангсета (РЖХим, 1957, 59934). Часть IV см. РЖХим, 1958, 3538. См. также РЖХим, 1958, 35137.

М. Ковнер

69786. **Структура молекулы 1,1,2,2-тетрахлорэтана. Расчет нормальных колебаний. Найто** (Naito Kazuo), Осака когё гидзюцу сикэнсё кухо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 4, 204—208 (японск.; рез. англ.)

Рассчитаны нормальные колебания 1,1,2,2-тетрахлорэтана (I) в *транс* и *гош*-формах. Сделано отнесение наблюдаемых частот в ИК-спектрах и спектрах комб. расс. I во всех его агрегатных состояниях.

Резюме автора

69787. **Спектры комбинационного рассеяния с большим разрешением и структура простых молекул. Стойчев** (High resolution Raman spectroscopy and the structure of simple molecules. Stoicheff B. P.), Current Sci., 1958, **27, № 1, 1—8** (англ.)

Обзор. Библ. 24 назв.

А. Мальцев

69788. **Спектры комбинационного рассеяния четырех изотопных разновидностей газообразного диборана. Тейлор, Эмери** (The Raman spectra of four isotopic varieties of diborane in the gas phase. Taylor R. C., Emery A. R.), Spectrochim. acta, 1958, **10**, № 4, 419—422 (англ.)

Получены спектры комб. расс. четырех изотопных разновидностей диборана: $^{11}B_2H_6$, $^{11}B_2D_6$, $^{10}B_2H_6$, $^{10}B_2D_6$ в газообразной фазе. Проведено отнесение частот к представлениям группы D_{2h}.

В. Базов

69789. **Зависимость интенсивности линий комбинационного рассеяния света от температуры в сероуглероде. Соколовская, Кенцкий** (Dependence of the intensity of carbon disulphide raman lines on temperature. Sokolovskaya A. I., Kęcki Z.), Bull. Acad. polon. sci. Ser. sci., chim. geol. et geogr., 1958, 6, № 2, 133—137 (англ.; рез. русск.)

Исследована интенсивность и ширина линий комб. расс. CS_2 в температурном интервале от +25 до —140°. Показано, что для всех линий CS_2 интенсивность меняется с т-рой во много раз сильнее, чем это следует из элементарной теории, причем изменения для основных линий даже противоположны по знаку. Ширина поляризованных линий 656 и 796 *см*$^{-1}$ в жидком состоянии практически не меняется, в то время как ширина линий 648 и 805 *см*$^{-1}$ заметно возрастает с ростом т-ры. В точке перехода (жидкость — кристалл) ширина обертона 796 *см*$^{-1}$ меняется резким скачком от 4 до 0,5 *см*$^{-1}$, оставаясь постоянной при дальнейшем понижении т-ры. Ширина полносимметричного колебания 656 *см*$^{-1}$ в точке перехода изменяется от 0,7 (жидкость) до 0,5 *см*$^{-1}$ (кристалл). Вблизи точки плавления при переходе от жидкости к кристаллу наблюдалось скачкообразное появление малых частот, связанных с колебанием молекул в решетке.

Резюме авторов

69790. **Исследование конденсированных фосфатов и фосфорных кислот методом комбинационного рассеяния света. II. Спектр комбинационного рассеяния и структура иона тетраметафосфата. Штегер, Зимон** (Raman spektroskopische Untersuchungen an kondensierten Phosphaten und Phosphorsäuren. II. Raman-Spektrum und Struktur des Tetrametaphosphat-Ions. Steger E., Simon A.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957 291, № 1—4, 76—88 (нем.)

Исследованы спектры комб. расс. р-ров $Na_4P_4O_{12}$, $K_4P_4O_{12}$ и $(NH_4)_4P_4O_{12}$. Обсуждены все возможные структуры аниона $P_4O_{12}^{4-}$ и сделан вывод, что анион представляет собой неплоское кольцо *транс*-формы с симметрией C_{2h}. Дано отнесение наблюденных частот к представлениям этой группы и колебаниям связей и углов. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 25806.

Е. Попов

69791. **Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния льда. Окман,** (The infra-red and Raman spectra of ice. Ockman Nathan), Advances Phys., 1958, 7, № 26, 199—220 (англ.)

Обзор. Библ. 41 назв.

Е. М.

69792. **Инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния диметоксиметана. Уилмсхерст** (The infrared and raman spectrum of dimethoxymethane. Wilmshurst J. K.), Canad. J. Chem., 1958, **36**, № 1, 285—289 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения в области 3—33 μ диметоксиметана (I) в парах и р-рах в CCl_4 и CS_2 и спектр комб. расс. I определением степени деполяризации линий. Произведено отнесение наблюденных частот к представлениям группы C_2, колебаниям связей и углов.

Б. Головнер

69793. **Колебательный спектр диметилового эфира в области низких частот. Масико, Пицер** (Vibrational spectra of dimethyl ether in the lower frequency region. Mashiko Yo-ichiro, Pitzer Kenneth S.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 367—368 (англ.)

Исследован ИК-спектр парообразного (область 2,5—60 μ) и спектр комб. расс. жидкого диметилового эфира. Особое внимание уделено изучению области низких частот (до 600 *см*$^{-1}$), где найдено 5 полос в спектре комб. расс. и 2 полосы в ИК-спектре. Предполагается, что только 2 из найденных частот относятся к основным колебаниям (крутильным колебаниям групп CH_3), остальные являются обертонами. К колебанию симметрии B_2 (группа C_{2v}) отнесена полоса 265 см$^{-1}$, появляющаяся в обоих спектрах, а к колебанию A_2 — полоса 164 *см*$^{-1}$, появляющаяся в спектре комб. расс. Для энергии крутильных колебаний CH_3 предложена ф-ла $(E-E_0)/hc = 170v_{A_2} + 265v_{B_2} - 3(v_{A_2}-1)v_{A_2} - 21(v_{B_2}-1)v_{B_2} - 35v_{A_2}v_{B_2}$, где $v_{A_2}v_{B_2}$ — квантовые числа колебаний A_2 и B_2. В ф-ле для частоты колебания A_2 используется значение 170 *см*$^{-1}$ вместо 164 *см*$^{-1}$, полученное после учета искажения контура соответствующей полосы комб. расс. из-за наложения полос разностных тонов. Предложенная ф-ла позволяет интерпретировать остальные наблюденные полосы как обертоны.

В. Алексанян

69794. **О строении амидосульфокислоты. Зиберт** (Über die Konstitution der Amidosulfonsäure. Siebert Hans), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **292**, № 1—3, 167—177 (нем.)

Получены спектр комб. расс. водн. р-ра амидосульфокислоты (I) и ИК-спектр твердого I. Для молекулы принята симметрия C_{3v} и для типов симметрии A_1 и E составлены матрицы кинематич. и силовых коэф. По опытным значениям частот найдены следующие силовые постоянные (*мдн*/Å): SN 2,70, SO 9,13, NH 5,56, OSO 0,83, NSO 0,56, HNH 0,52, HNS 0,32, SO,SO 0,39, OSO,OSO 0,13, HNS, HNS 0,02. С помощью силовых постоянных вычислены частоты I и ND_3SO_3 и предложено следующее отнесение наблюденных частот к типам симметрии и колебаниям связей и углов для I: A_1 3150νNH_3, 1449δ NH_3, 1067ν SO_3, 696γSN, 544δ SO_3; E 3150ν NH_3, 1561 δ NH_3, 1312 ν SO_3, 1010 ϱ NH_3, 344 δ SO_3, 379 ϱ SO_3. Вычислены силовые постоянные иона $NH_2SO_3^-$ и сопоставлены частоты SO_3, NH_3SO_3, $NH_2SO_3^-$, $OHSO_3^-$, SO_4^{2-}.

М. Ковнер

69795. **Третичные интерферометрические стандарты длин волн по измерениям линий полосы 2—0 окиси углерода и полученные стандарты длин волн для некоторых линий полосы 1—0 окиси углерода. Скорость света, определенная методом полосатых**

спектров. IV. **Ранк, Гантер, Саксена, Ширер, Уиггинс** (Tertiary interferometric wavelength standards from measurements on lines of the 2—0 band of carbon monoxide and derived wavelength standards for some lines of the 1—0 band of carbon monoxide. The velocity of light derived from e band spectrum method. IV. Rank D. H., Guenther A. H., Saksena G. D., Shearer J. N., Wiggins T. A.), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 8, 686—689 (англ.)

Ранее описанным интерферометрич. методом (см. ссылку ниже) измерены частоты 33 линий полосы 1—0 CO при 4260 *см*$^{-1}$. Измерения проводились относительно линии $R(18)$ этой полосы, частота которой была измерена ранее относительно зеленой линии Hg^{198}. Точность измерений относительно линии $R(18)$ 1 на 10^7. Измерена также линия $R(6)$ полосы 3—0. Используя результаты других исследований, авторы находят значения следующих мол. постоянных (в *см*$^{-1}$): $B_0 = 1,922521 \pm 0,0000035$; $D_0 = 6,117 \cdot 10^{-6} \pm \pm 0,01 \cdot 10^{-6}$; $B_2 - B_0 = -0,035008$; $D_2 - D_0 = -1,9 \cdot 10^{-9}$; $\alpha_e = 0,017535$; $\gamma_e = 1,01 \cdot 10^{-5}$; $\beta_e = -1,0 \cdot 10^{-9}$; $B_e = = 1,931285$; $\omega_e = 2169,829$; $x_e\omega_e = 12,295$; $y_e\omega_e = 0,0115$. С помощью найденных мол. постоянных можно рассчитать длины волн полосы 1—0 при 2143 *см*$^{-1}$, где точные измерения затруднительны. Сравнивая значение B_0 со значением, полученным из микроволновых спектров $B_0 = 57635, 965 \pm 0,005$ *Мгц*, авторы находят скорость света $c = 299793,7 \pm 0,7$ *км/сек*. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 70883. Т. Бирштейн

69796. **Спектры перхлоратов серебра и лития в ацетоне. Пуллин, Поллок** (Spectra of solutions of silver and lithium perchlorates in acetone. Pullin A. D. E., Pollock J. McC.), Trans. Faraday Soc., 1958, 54, № 1, 11—18 (англ.)

Получены ИК-спектры р-ров перхлоратов серебра (I) и лития (II) в ацетоне в области 400—4000 *см*$^{-1}$ при конц-ии I и II 0,08—0,29 *M* и УФ-спектры I и II. Найдено, что полосы поглощения ацетона при 1715, 1225, 530 и 380 *см*$^{-1}$ в р-рах I и II расщепляются на 2 компоненты; с увеличением конц-ии р-ра интенсивность компоненты, близкой к полосе чистого ацетона, падает, а интенсивность второй — растет. В спектрах р-ров появляются полосы ~ 1100,935 и 623 *см*$^{-1}$, отнесенные к колебаниям иона перхлората, и наблюдается небольшое смещение полос ацетона 1365, 785 и 490 *см*$^{-1}$. В УФ-спектрах р-ров I и II в ацетоне наблюдается интенсивная полоса в области ~ 2200 А, отсутствующая в спектрах чистых компонент. На основании полученных результатов сделано заключение о существовании в р-рах комплексов типа Ag^+-(ацетон)$_2$ и Li^+-(ацетон)$_2$. Б. Головнер

69797. **Инфракрасное поглощение и ассоциация диалкилалюминийгидридов. Гофман, Шомбург** (Infrarotabsorption und Assoziation von Dialkyl-Aluminiumhydriden. Hoffmann E. G., Schomburg G.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 1101—1109. Diskuss., 1109 (нем.)

Из ИК-спектров поглощения найдено, что R_2AlH, где $R - C_2H_5$ (I), *изо*-C_4H_9 (II), в чистом виде и в р-рах инертных р-рителей ассоциированы в тримеры. Это же следует из диэлектрич. измерений и криоскопич. определения мол. весов. Из всех изученных спектров р-ров наибольшее значение интегрального поглощения наблюдается при 1777 *см*$^{-1}$ (вал. кол. связи Al—H) у II в циклогексане. Связь Al—H обладает свойствами донора электронов. Если октет атома Al может быть дополнен за счет электронной пары таких типичных доноров, как амины или эфиры, то ассоциации гидрида по водороду уже не происходит, и широкая полоса вал. кол. Al—H, отвечающая этой ассоциации, в зависимости от донорной силы р-рителя превращается в резкую полосу свободного колебания связи Al—H. Теплота образования водородной связи для I и II равна 15—20 *ккал/моль*. Для образующегося тримера предложена и обсуждена симметричная структура типа кольца триоксана. Е. Шусторович

69798. **Инфракрасные спектроскопические исследования соединений, содержащих алюминий и водород. Шомбург, Гофман** (Infrarotspektroskopische Untersuchungen au Aluminiumwasserstoffverbindungen. Schomburg G., Hoffmann E. G.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 1110—1117. Diskuss., 1117 (нем.)

Изучены ИК-спектры различных аланов, координированных с каким-либо донором или в ассоциированной форме ($AlHBr_2 \cdot OR_2$, $AlHBr_2 \cdot NR_3$, $AlHJ_2 \cdot OR_2$, $AlHCl_2 \cdot NR_3$, $AlH_2Br \cdot NR_3$, $AlH_2 - NR_2$, $AlH(NR_2)_2$, $AlRH - OR$, $AlRH{-}Cl \cdot NR_3$, $AlRH - NR_2$, $AlH_2Cl \cdot NR_3$, $AlH_3 \cdot N(CH_3)_3$, $AlH_3 \cdot N(C_2H_5)_3$ $(AlR_2H)_3$, $AlR_2H \cdot OR_2$, $Al(CH_3)_2H \cdot NH_3$, $AlR_2H \cdot NR_3$, $AlR_2H \cdot OCH_2CH_2CH_2CH_2$, $AlH_3 \cdot 2N(CH_3)_3$, где R — алкил). Образование донорно-акцепторных комплексов с аланами приводит к разрыхлению связи Al—H, причем разрыхляющее действие различных доноров растет в ряду ароматич. эфиры — алифатич. эфиры — тетрагидрофуран — амины. Это объясняется участием в образовании связи неподеленной пары электронов донора, что уменьшает относительную электроотрицательность атома Al и проявляется в сдвиге частоты вал. кол. Al—H в длинноволновую часть спектра (до 1700 *см*$^{-1}$). По этой же причине отрицательные заместители —OR, —NR_2, —Cl, —Br, —J упрочняют связь Al—H, что приводит к сдвигу ее частоты в коротковолновую часть спектра (до 1900 *см*$^{-1}$). На основе поляризационных измерений для $AlH_3 \cdot 2N(CH_3)_3$ принята линейная структура. Для $AlH_3 \cdot N(CH_3)_3$ отвергается ранее предложенная (РЖХим, 1953, 6321) мостиковая структура, ибо в спектре найдена резкая полоса вал. кол. Al—H, в то время как образование мостика приводит к значительному увеличению ширины полосы. Отклонения от мономерного мол. веса авторы объясняют чистоэлектростатич. дипольной ассоциацией. Е. Шусторович

69799. **Исследование колебательного спектра молекулы карбонила никеля. Энергия связи никель — углерод. Бигорнь** (Étude du spectre de vibration de la molécule de nickel carbonyle. Energie de la liaison nickel — carbone. Bigorgne Michaël), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 11, 1685—1688 (франц.)

Для молекулы $Ni(CO)_4$ (I) вычислены силовые постоянные связи Ni—C 2,95, C—O 16,0 *мдн*/А, взаимодействия связей Ni—C 0,15; деформации углов OCNiCO 0,07. Связь CO обладает силовой постоянной, указывающей на сохранение такого же характера связи, как в молекуле CO. Автор полагает, что в I имеются слабые связи между атомом Ni и неизменными группами CO. Вычислены термодинамич. функции I при 298° K: C_v 32,8; S^0 97,1 и $(F^0 - F_0^0)/T$ 73,6 *кал/град моль*. На основании данных о равновесии Ni (тв.) + + 4CO (газ) = $Ni(CO)_4$(газ) (РЖХим, 1956, 31904) найдена теплота этой р-ции ΔH_{298}°K = —36,4 ± 1 *ккал*, так что на диссоциацию одной связи Ni—CO приходится 9 *ккал*. Положив, что энергии связей CO в I и кетонах пропорциональны силовым постоянным, авторы находят для энергии связи CO в I значение 218 *ккал/моль*, откуда энергия связи Ni—C составляет ~ 73 *ккал/моль*. М. Дяткина

69800. **Инфракрасный спектр и силовые постоянные комплексного иона $Cr(CN)_6^{3-}$. Кальоти, Сартори, Скрокко** (Spettro I. R. e costanti di forza interne dello ione complesso $Cr(CN)_6^{3-}$. Caglioti Vincenzo, Sartori Guido, Scrocco

Marisa), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957 (1958), **23**, № 6, 355—363 (итал.)

Получен ИК-спектр твердого $K_3Cr(CN)_6$ и дано следующее отнесение колебательных частот ($см^{-1}$) для симметрии O_h: $\nu_1 A_{1g}$ 2137 (вал. кол. CN), $\nu_2 A_{1g}$ 374 (вал. кол. M—C), $\nu_3 E_g$ 2019 (вал. кол. CN), $\nu_4 E_g$ 336 (вал. кол. M—C), $\nu_5 F_{1g}$ 536, $\nu_6 F_{1u}$ 2127 (вал. кол. CN), $\nu_7 F_{1u}$ 694 (деф. кол. CN), $\nu_8 F_{1u}$ 457 (вал. кол. M—C), $\nu_9 F_{1u}$ 124 (деф. кол. M—C), $\nu_{10} F_{2g}$ 227 (деф. кол. CN), $\nu_{11} F_{2g}$ 106 (деф. кол. M—C), $\nu_{12} F_{2u}$ 317 (деф. кол. CN), $\nu_{13} F_{2u}$ (110) (деф. кол. M—C). Методом $F-G$-матриц Вильсона произведен расчет колебаний системы MX_6 и найдено, что опытные значения частот приводят к следующим значениям силовых постоянных (*дн/см*): вал. кол. C—C 1,234·10⁵, деф. кол. CCrC 0,155·10⁵, взаимодействие вал. кол. 0,041·10⁵, взаимодействие деф. кол. 0,036·10⁵, взаимодействие вал. и деф. кол.— 0,168·10⁵. Силовая постоянная вал. кол. Cr—C рассчитана также методом Хирта и Линнета (Trans. Farad. Soc., 1949, **45**, 264), причем найдено 1,566·10⁵. При расчетах по обоим методам силовая постоянная Cr—C меньше, чем для $Cr(CO)_6$, что интерпретируется как указание на меньшую краткость связи Cr—C. М. Д.

69801. **Температурная зависимость спектров кальцита при высоком разрешении.** **Хекстер** (High-resolution, temperature-dependent spectra of calcite. Hexter R. M.), Spectrochim. acta, 1958, **10**, № 3, 281—290 (англ.)

В области 2,0—3,5 μ на спектрометре высокого разрешения получены ИК-спектры поглощения пластинки кальцита, сколотой по базисной плоскости кристалла. Наблюдаемые в спектре полосы, 4219, 3922 и 3546 $см^{-1}$ обладают характерной асимметрией полос поглощения в сторону бо́льших частот. Форма полос и ее изменение в интервале т-р от —195 до 600° аналогично проявляются в спектрах CHJ_3 и $Mg(OH)_2$, обладающих сходной кристаллич. структурой, и интерпретируются исходя из развитого ранее автором предположения (РЖХим, 1957, 33588) о взаимодействии заторможенных вращений структурных групп решетки. В. Лыгин

69802. **Инфракрасное поглощение групп OH в слюдах.** **Серратоса, Брэдли** (Infra-red absorption of OH bonds in micas. Serratosa José M., Bradley W. F.), Nature, 1958, **181**, № 4602, 111 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения флогопита (I), мусковита (II) и лепидолита (III) в области 3000—4000 $см^{-1}$. В спектре **I**, у которого образование водородных связей стерически затруднено, наблюдается полоса O—H при 3710 $см^{-1}$. В спектре **II**, структура которого допускает образование водородных связей, наблюдается полоса при 3620 $см^{-1}$. В спектре **III** имеются полосы 3700 и 3630 $см^{-1}$. Интенсивность полос 3710 и 3700 $см^{-1}$ сильно зависит от угла между направлением связи O—H и плоскостью поляризации света. Б. Головнер

69803. **Инфракрасный спектр NH_3 в четыреххлористом углероде.** **Каннон** (The infra-red spectrum of NH_3 in carbon tetrachloride. Cannon C. G.), Spectrochim. Acta, 1958, **10**, № 4, 425—429 (англ.)

Получен ИК-спектр р-ра NH_3 в CCl_4 в области 650—5500 $см^{-1}$ и сопоставлен со спектрами NH_3 в твердом и газообразном состояниях. В. Базов

69804. **Инфракрасные спектры фосфорорганических соединений: новые зависимости.** **Найкуист** (Infrared spectra of organophosphorus compounds: new correlations. Nyquist R. A.), Appl. Spectroscopy, 1957, **11**, № 4, 161—164 (англ.)

В области 2,5—25 μ получены ИК-спектры ряда фосфорорганич. соединений. Сделаны следующие отнесения наблюдаемых частот к колебаниям групп ($см^{-1}$): $P-O-C_6H_5$ 914—994, $P-O-CH_3$ 1037—1043, $P-O-C_2H_5$ 1023—1033, $C_6H_5-O-PCl_2$ (465—474, 495—507), $C_6H_5-O-P(S)Cl_2$ 537—558, $R-O-P(S)Cl_2 \sim 533$, $>N-P(S)Cl_2$ 490—524, $C_6H_5-O-P(O)Cl_2 \sim 587$, $R-O-P(O)Cl_2 \sim 570$, $R-NH-P(O)Cl_2 \sim 558$, $C_6H_5-NH-P(O)Cl_2$ 522—544, $P{=}S(-PSCl_2)$ 717—760. Е. Попов

69805. **Строение и характер связи в циклопентадиениле таллия и дициклопентадиениле магния.** **Коттон, Рейнолдс** (The structure and bonding of cyclopentadienylthallium and bis-cyclopentadienylmagnesium. Cotton F. A., Reynolds L. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 2, 269—273 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения паров C_5H_5Tl (I) и $(C_5H_5)_2Mg$ (II) в области вал. кол. CH. Обнаружена одна полоса вблизи 3100 $см^{-1}$, интерпретируемая как колебание E_1 (I) или E_{1u} (II). Отсутствие второй полосы, соответствующей формально разрешенному правилами отбора колебанию A_1 (A_{2u}), объясняется тем, что связь между колебаниями C—H и другими колебаниями кольца, определяющая интенсивность в спектре, слаба. Расчеты интегралов перекрытия показывают, что связь Tl—C в **I** имеет ионный характер. Это подтверждается также и хим. данными (РЖХим, 1956, 57283). В случае **II** интегралы перекрывания велики, однако сопоставление энергий промотирования электронов магния на орбиты 3*p* и 3*d*, которые могут участвовать в образовании ковалентных связей, и энергий ионизации обоих электронов Mg с энергией ионизации электронов C_5H_5 на орбитах ε_{1u} и ε_{1g} показывает, что и в этом случае очевидна тенденция в сторону образования связей ионного типа. В. А.

69806. **Изучение с помощью инфракрасной спектроскопии молекулярной структуры обычного рвотного камня и некоторых сурьмяно- и висмутотартратных производных.** **Жирар, Леконт** (Contribution, par spectrographie infrarouge, a l'étude de la structure moléculaire de l'émétique ordinaire, ainsi que de quelques dérivés antimonio- et bismuthotartriques. Girard Maurice, Lecomte Jean), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 1, 9—15 (франц.)

Более подробное изложение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1957, 68196). М. Ковнер

69807. **ИК-спектр поглощения *n*-фторанизола.** **Сурьянараяна, Рао** (On the infrared absorption spectrum of *p*-fluoro-anisole. Suryanarayana V., Rao V. Ramakrishna), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 7, B321 (англ.)

В продолжение изучения спектров поглощения *n*-фторанизола получен ИК-спектр жидкой фазы в области 1—24 μ. Приведены значения длин волн и интенсивностей для 48 полос, часть которых совпадает с линиями комб. рассеяния. В. Винокуров

69808. **Инфракрасный спектр тиоформамида.** **Дейвис, Джонс** (The infrared spectrum of thioformamide. Davies Mansel, Jones W. Jeremy), J. Chem. Soc., 1958, March, 955—958 (англ.)

Изучен ИК-спектр в области 400—500 $см^{-1}$ тиоформамида в жидком состоянии и в р-рах CCl_4 и CH_3CN. Обсуждено отнесение 12 основных частот. В спектре отсутствуют полосы поглощения, отвечающие иминоформе молекулы тиоформамида. Отмечены ограничения понятия «характеристическая частота связи» по отношению к колебанию C=S. Б. Головнер

69809. **Инфракрасные спектры производных циклопропана, сопряженного с бензольным кольцом.** **Нодзоэ** (Nozoye Toshikazu), Ицуу кэнкюсё нэмпо, Annual Repts ITSUU Lab., 1957, № 8, 12—14 (японск.), 48—51 (англ.)

Отмечено, что в ИК-спектрах производных циклопропана полоса поглощения, связанная с нормальным колебанием кольца C_3 и обычно наблюдающаяся

в области 1000—1020 *см*$^{-1}$, смещается в сопряженных системах в область 945—990 *см*$^{-1}$. Е. Попов

69810. **Связь между колебательными частотами в гетероциклических молекулах. Часть III. Частоты карбонильной группы в соединениях, содержащих конденсированные шестичленные циклы. О'Салливан, Садлер** (Vibrational frequency correlations in heterocyclic molecules. Part III. Carbonyl frequencies of certain compounds passessing fused six-membered rings. O'Sullivan D. G., Sadler P. W.), J. Chem. Soc., 1957, July, 2916—2920 (англ.)

Исследование ИК-спектров 2-оксотетрагидробензодиазина-1,4, 2- и 3-оксодигидробензоморфолинов, 6-оксодигидро-4,5-бензоксазина-1,3 (I), изатинового ангидрида (II) и метил- и галоидопроизводных I и II показало, что все эти в-ва обладают полностью кетонной структурой. Исследовано влияние различных заместителей, их размеров и положения на образование межмолекулярных водородных связей и на величину т-ры плавления. Подробно обсуждается зависимость между устойчивостью циклов и частотами деформационных колебаний групп С—О—С (циклич.) и >С=О (экзоциклич.). Часть II см. РЖХим, 1958, 52681. А. Сергеев

69811. **Инфракрасные спектры гуминовых кислот и их производных. Чех, Хаджи** (Infra-red spectra of humic acids and their derivatives. Čeh M., Hadži D.), Fuel, 1956, 35, № 1, 77—83 (англ.)

Получены ИК-спектры ряда гуминовых к-т (I), приготовленных из разного угля и синтетически, и продукты их метилирования. В ИК-спектре I наблюдается широкая полоса при 3300 *см*$^{-1}$, связанная, по-видимому, с колебаниями гидроксильной группы. В области 5—7 μ содержится 2 полосы 1700 и 1600 *см*$^{-1}$, обозначаемые соответственно как полосы X и Y. Полосу X относят к карбонильной группе. При метилировании I она сдвигается в область 1720—1730 *см*$^{-1}$. В калиевой соли I вместо полос X и Y появляется сильная полоса 1575 *см*$^{-1}$. В области 12—15 μ в спектре I не наблюдается отчетливых полос, по которым можно было бы судить о колебаниях ароматич. скелета. Спектры I, полученных из различных углей и приготовленных синтетически, отличаются очень мало — наблюдается лишь разная интенсивность полос X и Y. I, полученные при окислении, содержат больше карбоксильных групп (большая интенсивность полосы X). Полосу Y авторы связывают с колебаниями сопряженного карбонила, участвующего в образовании водородных связей. Это отнесение основывается на наблюдаемом изменении интенсивности полосы при обработке диазометаном и гидролизе продуктов р-ции. Описаны методы извлечения I из различных углей. Е. Перелени

69812. **Инфракрасные спектры некоторых видов хроматографически разделенных асфальтов. Стюарт** (Infrared spectra of chromatographically fractionated asphalts. Stewart James E.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 58, № 5, 265—269 (англ.)

Асфальт хроматографически разделен на 3 фракции: бесцветное масло (I), темное масло (II) и асфальтовая смола (III) — после предварительного отделения асфальтенов (IV). ИК-спектры сняты в области 2—15 μ. Все фракции (I—IV) поглощают вблизи 3,40; 3,49; 6,82; 7,2 μ, что соответствует валентным и деформационным колебаниям CH_2- и CH_3-групп алканов. Относительное содержание ароматич. структур увеличивается от I к IV. Процесс выветривания снижает интенсивность полос, отвечающих С—Н-связи (для I—IV), и увеличивает относительное содержание кислорода (для II—IV). Полученные данные выявляют различия в строении разных по происхождению видов асфальта. В. Винокуров

69813. **О сдвиге инверсионной частоты аммиака с давлением. Томита** (On the pressure shift of the inversion frequency of ammonia. Tomita Kazuhisa), Progr. Theoret. Phys., 1957, 18, № 3, 316—318 (англ.)

Разработана теория зависимости частоты инверсионной линии аммиака от давления с учетом неадиабатич. электрич. диполь-дипольного взаимодействия второго порядка между молекулами. Использован метод функции релаксации (РЖХим, 1958, 31447). Рассчитана ширина и сдвиг инверсионной линии 3—3 NH_3 (31,9 и 5,9 *Мгц* на *мм* рт. ст. соответственно; опытные значения 27 и 1,0—0,5). Теоретич. отношение сдвига инверсионной линии к ее ширине (0,18) значительно превышает эксперим. (0,04 ∼ 0,02). Возможной причиной этого является предположение о прямолинейном движении молекул с постоянной скоростью. Т. Бирштейн

69814. **Измерение микроволнового поглощения двойных газовых смесей. Будурис, Илия** (Mesures d'absorption des microondes par des mélanges gazeux binaires. Boudouris Georges, Ilias Demetre), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 9, 1407-1410 (франц.)

Измерено поглощение при 9300 *Мгц*, 0° и давлении p от 15 до 300 *мм* рт. ст. в газовых смесях $NH_2C_2H_5$ + + NH_3 (I) и $NH_2C_2H_5$ + Ar (II). В отличие от NH_3, в чистом $NH_2C_2H_5$ поглощение пропорционально p в степени, меняющейся от 0,8 до 1 при p от 20 до 300 *мм* рт. ст. ($\alpha = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ *м*$^{-1}$ при $p = 100$ *мм* рт. ст.). В I при разной конц-ии компонент зависимость α от p в логарифмич. масштабе представляется семейством прямых, пересекающихся в точке $p = 58$ *мм* рт. ст., а в II семейством параллельных прямых. Зависимость отношения $y = (\alpha_{смеси}/\alpha_{NH_3})$ от конц-ии компонент при постоянном p описывается в I различными кривыми при разных p, лежащими ниже и выше прямой $y = 1$, при большем и меньшем 58 *мм* рт. ст. соответственно. В случае II зависимость $\alpha_{смеси}/\alpha_{NH_2C_2H_5}$ от конц-ии при постоянном p описывается одной кривой при любых p от 30 до 150 *мм* рт. ст., то же имеет место для отношения $\alpha_{NH_3+Ar}/\alpha_{NH_3}$. Т. Бирштейн

69815. **О микроволновом поглощении некоторых газовых смесей. Будурис, Илия** (Sur l'absorption en microondes de quelques mélanges gazeux. Boudouris Georges, Ilias Demètre), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 5, 730—733 (франц.)

Измерено поглощение смесей NH_3 + Ar (I) и NH_3 + + $CHCl_3$ (II) при 9400 *Мгц*, т-ре 0° и давлении p от 20 до 200 *мм* рт. ст. Для чистого NH_3 коэф. поглощения α пропорционален p^2 и равен $5 \cdot 10^{-3}$ *м*$^{-1}$ при $p = 100$ *мм* рт. ст. В смесях I и II при различных конц-иях зависимость α от p в логарифмич. масштабе представляется семейством прямых, параллельных друг другу, и прямой для чистого NH_3. Зависимость отношения $y = \alpha_{смеси}/\alpha_{NH_3}$ от конц-ии C при постоянном $p = 50$ *мм* рт. ст. различна для I и II, так как для I отсутствует поглощение одной из компонент смеси (Ar), а в случае II поглощают обе компоненты. Полагая, что поглощение в смеси аддитивно, и пользуясь ф-лой Ван-Флека — Вейскопфа, авторы находят, что y должно быть квадратичной функцией C, причем для I свободный член равен нулю. Опытные данные хорошо описываются параболами. Т. Бирштейн

69816. **Микроволновый спектр хлорбензола. Селен** (Microwave spectrum of chlorobenzene. Selén Hans), Arkiv fys., 1958, 13, № 1, 81—83 (англ.)

В диапазоне 13—26 *кМгц* измерены частоты 30 линий переходов $\Delta J = 1$ от $J = 4$ до $J = 9$ в $C_6{}^{12}H_5Cl^{35}$. У 10 линий было разрешено сверхтонкое квадрупольное дублетное расщепление в пределах 1,9—4,4 *Мгц*.

Найдены значения вращательных постоянных: *A* 5,67997; *B* 1,57687; *C* 1,23361 *кМгц*; $\varkappa$ —0,8456. Предполагая аксиальную симметрию связи C—Cl, автор находит значение *eQq* в пределах 56—74 *Мгц*; среднее значение 66,4 *Мгц*. Т. Бирштейн

69817. Микроволновый спектр, структура и дипольный момент хлористого нитрила. Миллен, Синнотт (The microwave spectrum, structure, and dipole moment of nitryl chloride. Millen D. J., Sinnott K. M.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 350-355 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией в диапазоне 8—26 *кМгц* исследован спектр NO_2Cl^{35} (I) и NO_2Cl^{37} (II). Найдены моменты инерции (в ат. ед. массы × A^2): I 38,1822; 97,710; 135,845$_4$; $\Delta = -0{,}0469$; II 38,1821; 100,7235; 138,863$_4$; $\Delta = -0{,}041_6$. Малое значение Δ указывает на плоскую структуру молекул. Определена геометрия молекул: $r_{\text{NCl}} = 1{,}840 \pm 0{,}002$A; $r_{\text{NO}} = 1{,}202 \pm 0{,}001$A; $\angle$ ONO 130°35′ ± 15′. Разрешенная сверхтонкая структура спектра обусловлена квадрупольным моментом ядра Cl. Найдено (в *Мгц*) для I: $eQ\, \partial^2V/\partial a^2 = -94{,}28$; $eQ\, \partial^2V/\partial b^2 = 51{,}23$; $eQ\, \partial^2V/\partial c^2 = 43{,}05$; для II — 74,45; 40,98; 33,47 соответственно (ось *a* по связи NCl; ось *b* в плоскости молекулы). Отсутствие осевой симметрии поля указывает на электронный дефицит $3p_C$-орбиты хлора, составляющей ~ 5%. Ионный характер связи N^+Cl^-. в предположении, что в связи участвует чистая *p*-орбита хлора, оценен в 11,6%. По эффекту Штарка перехода $J = 0_{00} \to 1_{01}$, $F = {}^3/_2 \to {}^5/_2$ найдено $\mu = 0{,}42 \pm 0{,}01$ *D*. Т. Б.

69818. Микроволновые спектры диазометана и его дейтеропроизводных. Кокс, Томас, Шеридан (Microwave spectra of diazomethane and its deutero derivatives. Cox A. P., Thomas L. F., Sheridan J.), Nature, 1958, 181, № 4614, 1000—1001 (англ.)

В диапазоне 19—90 *кМгц* измерены спектры CH_2N_2 (I), $CHDN_2$ (II) и CD_2N_2 (III). Найдено для I—III соответственно: $B_0 + C_0$ 22150,7 ± 0,2; 20640,7 ± 0,2, 19389,0 ± ± 0,2 *Мгц*; $B_0 - C_0$ 460,2 ± 0,2; 578,3 ± 0,2; 696,2 ± ± 0,2 *Мгц*; D_{JK} 0,39 ± 0,01; 0,27 ± 0,01; ~ 0,2 *Мгц*; $D_J < 0{,}01$ для I и II. Дипольный момент ~ $1{,}4_5D$. Результаты согласуются с плоской (с симметрией C_{2v}) структурой молекул. При пренебрежении квантовым дефектом и нулевыми колебаниями авторы определили параметры молекул: $d_{\text{CH}} = 1{,}08$A, $\angle$ HCH = 127°, $d_{\text{CN}} = 1{,}32$A, $d_{\text{NN}} = 1{,}12$A, $d_{\text{CN}} + d_{\text{NN}} = 2{,}442 \pm 0{,}005$ A. Не обнаружены спектры таутомерной формы диазометана. Т. Бирштейн

69819. Микроволновые спектры некоторых молекул, содержащих группы CF_3 и SiF_3. Томас, Хекс, Шеридан (Microwave spectra of some molecules containing —CF_3 and —SiF_3 groups. Thomas L. F., Heeks J. S., Sheridan J.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 935—937 (англ.)

С помощью видеоспектрометра высокой разрешающей способности в диапазоне 19—50 *кМгц* (в основном в диапазоне 30—40 *кМгц*) измерены частоты вращательных переходов в CH_3CF_3 (I), CH_3SiF_3 (II), CF_3CN (III) и их изотопически замещенных. Найдено в I: $D_k \approx 2$ *кгц*, $|D_J| < 2$ *кгц*; в II: $D_{J2} \approx 1$ *кгц*; $0 < D_{Jk} < 3$ *кгц*. Вращательные постоянные B_0 оказались равными (в *Мгц*): I 5185,14; $^{13}CH_3CF_3$ 5060,12; CD_3CF_3 4605,87; CH_2DCF_3 (IV) 4976,41; CHD_2CF_3 (V) 4804,78; II 3715,66; CD_3SiF_3 3314,56; $^{13}CD_3SiF_3$ 3245,84; CH_2DSiF_3 (VI) 3574,15; CHD_2SiF_3 (VII) 3448,23; $CF_3{}^{13}CN$ 2921,86; $^{13}CF_3CN$ 2944,23. Для асимметричных волчков по частотам переходов $J = 4 \to 5$ определены также A_0 и C_0, равные соответственно (в *Мгц*): IV 5466 ± 5; 4947,46; V 5390 ± 10; 4743,28; VI 4007 ± 15; 3556,00; VII 4011 ± ± 10; 3418,60. Наблюдались также линии, обусловленные переходами в возбужденных состояниях крутильных колебаний, расщепленные благодаря туннельным переходам через барьер внутреннего вращения. Для III найдена колебательно-вращательная постоянная для колебаний изгиба $\alpha = -4{,}98$ *Мгц* и постоянная *l*-удвоения $q = 3{,}60$ *Мгц*; оценка дает для частоты колебаний $\omega = 184$ $см^{-1}$. Определена структура молекул I: C—C 1,492; C—F 1,348; C—H = C—D 1,078 A; $\angle$ FCF 106°42′; $\angle$ HCH 109°31′, что согласуется с данными по дифракции электронов. В случае молекул III, используя также значение B_0 для $CF_3C^{12}N$ и $CF_3C^{13}N$ (Sheridan J., Gordy W., Chem. Phys., 1952, 20, 591), авторы находят: C—F 1,335; C—C = 1,46; C≡N 1,153 A; $\angle$FCF 107,5°. Связь C≡N короче, чем с CH_3CN, вероятно, вследствие меньшей степени сверхсопряжения. Т. Бирштейн

69820. Микроволновый спектр циклопентадиенил нитрозила никеля и конфигурация молекулы. Кокс, Томас, Шеридан (Microwave spectrum of nickel cyclopentadienyl nitrosyl and the configuration of the molecule. Cox A. P., Thomas L. F., Sheridan J.), Nature, 1958, 181, № 4616, 1157-1158 (англ.)

В микроволновой области от 20 000 до 40 000 *Мгц* измерено 7 переходов $C_5H_5Ni^{58}$ NO (I) и несколько линий $C_5H_5Ni^{60}$ NO (II). Молекула имеет форму симметричного волчка; для I $B_0 = 1259$, 25 *Мгц*, $D_J = 0{,}05$ *кгц*, D_{JK} мало; для II $B_0 = 1258{,}71$ *Мгц*. Спектр указывает на линейное расположение системы NiNO перпендикулярно плоскости кольца C_5H_5. При $d_{\text{C—C}} = 1{,}40$ и $d_{\text{C—H}} = 1{,}08$A для $d_{\text{N—O}} = (1{,}10 \pm 0{,}03)$ A найдено $d_{\text{Ni—C}} = (2{,}107 \pm 0{,}001)$ и $d_{\text{Ni—N}} = (1{,}676 \mp 0{,}02)$ A. Расстояние $d_{\text{Ni—C}}$ меньше, чем в $(C_5H_5)_2$ Ni (III), так как I является устойчивым комплексом с 18-электронной конфигурацией, а у III имеются сверх восемнадцати еще 2 разрыхляющих электрона. Связь Ni — N в значительной мере кратная. М. Дяткина

69821. Структура третичнобутилизоцианида. Бак, Мансен-Нюгор, Раструп-Андерсен (The structure of tertiary butyl isocyanide. Bak Børge, Hansen-Nygaard Lise, Rastrup-Andersen John), J. Molec. Spectrosc., 1958, 2, № 1, 54—57 (англ.)

Исследован микроволновый спектр *трет*-бутилизоцианида $(CH_3)_3C$—NC (I), являющийся типичным спектром симметричного волчка с внутренним вращением. Наблюдалась интенсивная линия $J = 3 \to 4$ при 23457,4 *Мгц* и соответствующая линия при 22786,5 *Мгц* в молекулах с группой —NC^{13}. Используя ранее найденную частоту соответствующего перехода в *трет*-бутилцианиде (II) (РЖХим, 1958, 23885), авторы определяют параметры молекул, исходя из двух моделей *трет*-бутильного радикала: 1) предполагается $\angle$HCC 109°28′; $\angle$CCC (соответствующий $\angle$CCN) 109°28′, CH 1,093 A; H_3C—C 1,540 A; найдено: для $(CH_3)_3C$—CNC—CN 1,470 A; C≡N 1,149 A; для $(CH_3)_3C$—NC C—NC 1,417 A; N≡C 1,166 A; 2) предполагается (как в $(CH_3)_3CF$) $\angle$HCC 111°30′; $\angle$CCC (соответствующий $\angle$ CCN) 108°00′; CH 1,093 A; H_3C—C 1,540 A. найдено для $(CH_3)_3C$—CN: C—CN 1,472 A; C≡N 1,172 A; для $(CH_3)_3C$—NC C—NC 1,423 A; N≡C 1,184 A. Независимо от сделанных предположений, простые связи C—C и C—N оказываются укороченными. Как и в случае CH_3CN и CH_3NC, связь C≡N в II оказывается несколько (~0,015 A) короче, чем в I. Исследуется распределение электронной плотности в I и II. Центр тяжести отрицательного заряда в обоих изомерах находится на примерно одинаковых расстояниях от N (0,4.. и 0,445 A соответственно). Т. Бирштейн

69822. **Электронный и ядерный резонанс как методы исследования строения молекул. Хауссер К.**, Успехи химии, 1958, 27, № 4, 403—430

Перевод, см. РЖХим, 1957, 40341.

69823. **Вычисление константы ядерного магнитного экранирования. Александров И. В.**, Докл. АН СССР, 1958, 119, № 4, 671—674

При вычислении постоянной ядерного магнитного экранирования по ф-ле Рамзея необходимо учесть очень большое число возбужденных состояний молекулы, что делает расчет практически неосуществимым. Показано, что сходимость метода расчета относительно числа базисных функций значительно улучшается, если мол. волновую функцию при наличии внешнего магнитного поля искать в виде комбинации АО, учитывающих это поле. Общие ф-лы получены для метода МО ЛКАО. Показано, что члены, обусловленные перекрыванием волновых функций, вносят заметный вклад в величину экранирования. Вычисление парамагнитного члена постоянной экранирования протона в молекуле H_2, произведенное с помощью простейших МО, дало удовлетворительное согласие с известным полуэмпирич. значением. И. Александров

69824. **Парамагнетизм в молекулярных соединениях. Бук, Лупинский, Остерхофф** (Paramagnetism in molecular compounds. Buck H. M., Lupinski J. H., Oosterhoff L. J.), Molec. Phys., 1958, 1, № 2, 196—197 (англ.)

При исследовании мол. соединений замещ. полифенилэтиленов и замещ дифенилов с галогенами, к-тами и тетранитрометаном у многих из них обнаружен электронный спиновой резонанс. Значение парамагнетизма гораздо меньше, чем для свободных радикалов. Авторы считают, что эти мол. соединения должны рассматриваться как комплексы с переносом зарядов, являющимся, по мнению некоторых исследователей (Weiss J., J. Chem. Soc., 1942, 245; Proc. Roy. Soc., 1942, A222, 128), первой ступенью многих р-ций окисления. Совершенно неясно, можно ли приписывать этот парамагнетизм триплетному состоянию. Дальнейшие исследования (особенно изучение температурной зависимости парамагнетизма) позволят сделать более определенные выводы, в том числе решить, внутренними или внешними комплексами являются эти соединения. В. Белова

69825. **Спектры электронного парамагнитного резонанса биологических объектов. Влияние денатурации на спектры ЭПР облученных белков. Блюменфельд Л. А., Калмансон Э. А.**, Биофизика, 1958, 3, № 1, 87—91 (рез. англ.)

Исследовано влияние предварительной тепловой денатурации на спектры электронного парамагнитного резонанса облученных кобальтовой пушкой сухих препаратов оксигемоглобина, пепсина, ихтиокола и казеина. В предварительно денатурированных образцах обнаруживаются линии с дублетным сверхтонким расщеплением, неотличимые от спектра облученных кристаллов глицилглицина; интенсивность линии (число парамагнитных центров) в предварительно денатурированных образцах в несколько сот раз больше, чем в образцах, не подвергавшихся денатурации перед облучением. Интерпретация наблюдавшихся спектров совпадает с данной ранее (РЖХим. 1958. 38663). К. Валиев

69826. **Локализация свободных электронов в комплексах порфинового кольца. Гибзон, Инграм** (Location of free electrons in porphin ring complexes. Gibson J. F., Ingram D. J. E.), Nature, 1956, 178, № 4538, 871—872 (англ.)

Исследован спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) промежуточных состояний р-ции окисления гемоглобина (I) и миоглобина (II) при 25 и 36 *кМгц*. Большинство измерений произведено при 20° K, однако спектр ЭПР не изменяется при нагревании до 90° K, что указывает на малость спин-решеточного взаимодействия. Линии поглощения в случаях окисления I и II перекисью водорода и перйодатом калия имеют одинаковую ширину 25 *гс* и *g*-фактор (2,003 ± 0,001). Форма этих линий очень близка к линиям ЭПР промежуточных состояний р-ций окисления тетрафенилпорфина (III) и фталоцианина (IV), имеющим ширину 9 *гс* и $g = (2{,}0025 \pm 0{,}0005)$. Сужение линий в III и IV по сравнению с I и II вызвано обменным взаимодействием. Близость значений *g*-фактора в промежуточных состояниях р-ции окисления I, II, III и IV к *g*-фактору свободного электрона, а также отсутствие сверхтонкой структуры указывает на то, что неспаренный электрон во всех этих случаях не является локализованным ни у центрального атома металла, ни у близких к центру кольца атомов азота: его орбита вероятно охватывает большинство атомов углерода. Т. Ребане

69827. **Углеродные свободные радикалы в неочищенной нефти. Гутовский, Рей, Ратледж, Антербергер** (Carbonaceous free radicals in crude petroleum. Gutowsky H. S., Ray B. Roger, Rutledge R. L., Unterberger R. R.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 744—745 (англ.)

В кол. частицах, представляющих собой фракцию неочищ. нефти из Миссисипи, полученную центрифугированием, наблюдается электронный резонанс (ЭР) с *g*-фактором 2,0030 и шириной ~4,5 *э*. ЭР наблюдается только во фракции, находившейся после центрифугирования на дне; сильный ЭР наблюдался и от частиц твердого осадка. Конц-ия свободных радикалов в частицах осадка равна $8 \cdot 10^{18}$ $г^{-1}$; при растворении в бензоле вид линий не меняется. Учитывая, что сигнал от частиц осадка сходен с сигналами от углей, а в последних интенсивность сигнала (число парамагнитных центров) зависит от т-ры обжига и от отношения С : Н, авторы предлагают использовать ЭР для определения условий образования нефти. К. Валиев

69828. **Частоты инверсии азота в циклических иминах. Боттини, Робертс** (The nitrogen inversion frequency in cyclic imines. Bottini Albert T., Roberts John D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 5126 (англ.)

В связи с исследованием вопроса об оптич. активности соединений с несимметричным 3-валентным атомом азота исследованы спектры ядерного магнитного резонанса N-этилэтиленимина (I) и N-этилалленимина (II) в зависимости от т-ры. При 30° в спектре I обнаруживаются 2 триплета, соответствующие двум группам водородов в кольце, находящихся в *цис*- или *транс*-положениях по отношению к N-этильной группе. Оценка среднего времени жизни молекулы с данной конфигурацией относительно азота приводит к величине, много большей 0,04 сек. При нагревании до 130° этот эффект исчезает. В спектре II при 30° наблюдается только одна полоса, соответствующая CH_2-группе. Однако при (и ниже) −80° она расщепляется на 2 компонента. Бо́льшая скорость инверсии в II по сравнению с I связана с делокализацией электронов, приводящей к четвертичному азоту. В. С.

69829. **Протонное магнитное резонансное поглощение в метильных группах. Электроотрицательность заместителей. Олред, Рохов** (The nuclear magnetic resonance absorption of hydrogen in methyl groups. The electronegativity of substituents. Allred A. L., Rochow E. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5361—5365 (англ.)

Измерено хим. смещение (ХС) магнитного резонанса протонов метильных групп ряда соединений как в чистом виде, так и в бесконечно разб. (0%-ных)

Найдены значения вращательных постоянных: *A* 5,67997; *B* 1,57687; *C* 1,23361 *кМгц*; $\varkappa$ —0,8456. Предполагая аксиальную симметрию связи C—Cl, автор находит значение *eQq* в пределах 56—74 *Мгц*; среднее значение 66,4 *Мгц*. Т. Бирштейн

69817. Микроволновый спектр, структура и дипольный момент хлористого нитрила. Миллен, Синнотт (The microwave spectrum, structure, and dipole moment of nitryl chloride. Millen D. J., Sinnott K. M.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 350-355 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией в диапазоне 8—26 *кМгц* исследован спектр NO_2Cl^{35} (I) и NO_2Cl^{37} (II). Найдены моменты инерции (в ат. ед. массы $\times$ A^2): I 38,1822; 97,710; $135{,}845_4$; $\Delta = -0{,}0469$; II 38,1821; 100,7235; $138{,}863_4$; $\Delta = -0{,}041_6$. Малое значение Δ указывает на плоскую структуру молекул. Определена геометрия молекул: $r_{NCl} = 1{,}840 \pm 0{,}002$A; $r_{NO} = 1{,}202 \pm 0{,}001$A; $\angle$ ONO 130°35′ ± 15′. Разрешенная сверхтонкая структура спектра обусловлена квадрупольным моментом ядра Cl. Найдено (в *Мгц*) для I: $eQ\,\partial^2V/\partial a^2 = -94{,}28$; $eQ\,\partial^2V/\partial b^2 = 51{,}23$; $eQ\,\partial^2V/\partial c^2 = 43{,}05$; для II — 74,45; 40,98; 33,47 соответственно (ось *a* по связи NCl; ось *b* в плоскости молекулы). Отсутствие осевой симметрии поля указывает на электронный дефицит $3p_C$-орбиты хлора, составляющей $\sim 5\%$. Ионный характер связи N^+Cl^-, в предположении, что в связи участвует чистая *p*-орбита хлора, оценен в 11,6%. По эффекту Штарка перехода $J = 0_{00} \to 1_{01}$, $F = {}^3/_2 \to {}^5/_2$ найдено $\mu = 0{,}42 \pm 0{,}01$ *D*. Т. Б.

69818. Микроволновые спектры диазометана и его дейтеропроизводных. Кокс, Томас, Шеридан (Microwave spectra of diazomethane and its deutero derivatives. Cox A. P., Thomas L. F., Sheridan J.), Nature, 1958, 181, № 4614, 1000—1001 (англ.)

В диапазоне 19—90 *кМгц* измерены спектры CH_2N_2 (I), $CHDN_2$ (II) и CD_2N_2 (III). Найдено для I—III соответственно: $B_0 + C_0$ 22150,7 ± 0,2; 20640,7 ± 0,2, 19389,0 ± ± 0,2 *Мгц*; $B_0 - C_0$ 460,2 ± 0,2; 578,3 ± 0,2; 696,2 ± ± 0,2 *Мгц*; D_{JK} 0,39 ± 0,01; 0,27 ± 0,01; $\sim$0,2 *Мгц*; $DJ < 0{,}01$ для I и II. Дипольный момент $\sim 1{,}4_5 D$. Результаты согласуются с плоской (с симметрией C_{2v}) структурой молекул. При пренебрежении квантовым дефектом и нулевыми колебаниями авторы определили параметры молекул: $d_{CH} = 1{,}08$A, $\angle$ HCH = 127°, $d_{CN} = 1{,}32$A, $d_{NN} = 1{,}12$A, $d_{CN} + d_{NN} = 2{,}442 \pm 0{,}005$ A. Не обнаружены спектры таутомерной формы диазометана. Т. Бирштейн

69819. Микроволновые спектры некоторых молекул, содержащих группы CF_3 и SiF_3. Томас, Хекс, Шеридан (Microwave spectra of some molecules containing —CF_3 and —SiF_3 groups. Thomas L. F., Heeks J. S., Sheridan J.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 935—937 (англ.)

С помощью видеоспектрометра высокой разрешающей способности в диапазоне 19—50 *кМгц* (в основном в диапазоне 30—40 *кМгц*) измерены частоты вращательных переходов в CH_3CF_3 (I), CH_3SiF_3 (II), CF_3CN (III) и их изотопически замещенных. Найдено в I: $D_I \approx 2$ *кгц*, $|D_J| < 2$ *кгц*; в II: $D_{J2} \approx 1$ *кгц*; $0 < D_{Jk} < 3$ *кгц*. Вращательные постоянные B_0 оказались равными (в *Мгц*): I 5185,14; $^{13}CH_3CF_3$ 5060,12; CD_3CF_3 4605,87; CH_2DCF_3 (IV) 4976,41; CHD_2CF_3 (V) 4804,78; II 3715,66; CD_3SiF_3 3314,56; $^{13}CD_3SiF_3$ 3245,84; CH_2DSiF_3 (VI) 3574,15; CHD_2SiF_3 (VII) 3448,23; $CF_3{}^{13}CN$ 2921,86; $^{13}CF_3CN$ 2944,23. Для асимметричных волчков по частотам переходов $J = 4 \to 5$ определены также A_0 и C_0, равные соответственно (в *Мгц*): IV 5466 ± 5; 4947,46; V 5390 ± 10; 4743,28; VI 4007 ± 15; 3556,00; VII 4011 ± ± 10; 3418,60. Наблюдались также линии, обусловленные переходами в возбужденных состояниях крутильных колебаний, расщепленные благодаря туннельным переходам через барьер внутреннего вращения. Для III найдена колебательно-вращательная постоянная для колебаний изгиба $\alpha = -4{,}98$ *Мгц* и постоянная *l*-удвоения $q = 3{,}60$ *Мгц*; оценка дает для частоты колебаний $\omega = 184$ $см^{-1}$. Определена структура молекул I: C—C 1,492; C—F 1,348; C—H = C—D 1,078 A; $\angle$ FCF 106°42′; $\angle$ HCH 109°31′, что согласуется с данными по дифракции электронов. В случае молекул III, используя также значение B_0 для $CF_3C^{12}N$ и $CF_3C^{15}N$ (Sheridan J., Gordy W., Chem. Phys., 1952, 20, 591), авторы находят: C—F 1,335; C—C = 1,46; C≡N 1,153 A; $\angle$FCF 107,5°. Связь C≡N короче, чем с CH_3CN, вероятно, вследствие меньшей степени сверхсопряжения. Т. Бирштейн

69820. Микроволновый спектр циклопентадиенилнитрозила никеля и конфигурация молекулы. Кокс, Томас, Шеридан (Microwave spectrum of nickel cyclopentadienyl nitrosyl and the configuration of the molecule. Cox A. P., Thomas L. F., Sheridan J.), Nature, 1958, 181, № 4616, 1157—1158 (англ.)

В микроволновой области от 20 000 до 40 000 *Мгц* измерено 7 переходов $C_5H_5Ni^{58}$ NO (I) и несколько линий $C_5H_5Ni^{60}$ NO (II). Молекула имеет форму симметричного волчка; для I $B_0 = 1259$, 25 *Мгц*, $D_J = 0{,}05$ *кгц*, D_{JK} мало; для II $B_0 = 1258{,}71$ *Мгц*. Спектр указывает на линейное расположение системы NiNO перпендикулярно плоскости кольца C_5H_5. При $d_{C-C} = 1{,}40$ и $d_{C-H} = 1{,}08$A для $d_{N-O} = (1{,}10 \pm 0{,}03)$ A найдено $d_{Ni-C} = (2{,}107 \pm 0{,}001)$ и $d_{Ni-N} = (1{,}676 \mp 0{,}02)$ A. Расстояние d_{Ni-C} меньше, чем в $(C_5H_5)_2Ni$ (III), так как I является устойчивым комплексом с 18-электронной конфигурацией, а у III имеются сверх восемнадцати еще 2 разрыхляющих электрона. Связь Ni — N в значительной мере кратная. М. Дяткина

69821. Структура третичнобутилизоцианида. Бак, Мансен-Нюгор, Раструп-Андерсен (The structure of tertiary butyl isocyanide. Bak Børge, Hansen-Nygaard Lise, Rastrup-Andersen John), J. Molec. Spectrosc., 1958, 2, № 1, 54—57 (англ.)

Исследован микроволновый спектр *трет*-бутилизоцианида $(CH_3)_3C$—NC (I), являющийся типичным спектром симметричного волчка с внутренним вращением. Наблюдалась интенсивная линия $J = 3 \to 4$ при 23457,4 *Мгц* и соответствующая линия при 22786,5 *Мгц* в молекулах с группой —NC^{13}. Используя ранее найденную частоту соответствующего перехода в *трет*-бутилцианиде (II) (РЖХим, 1958, 23885), авторы определяют параметры молекул, исходя из двух моделей *трет*-бутильного радикала: 1) предполагается $\angle$HCC 109°28′; $\angle$CCC (соответствующий $\angle$CCN) 109°28′, CH 1,093 A; H_3C—C 1,540 A; найдено: для $(CH_3)_3C$—CNC—CN 1,470 A; C≡N 1,149 A; для $(CH_3)_3C$—NC C—NC 1,417 A; N≡C 1,166 A; 2) предполагается (как в $(CH_3)_3CF$) $\angle$HCC 111°30′; $\angle$CCC (соответствующий $\angle$ CCN) 108°00′; CH 1,093 A; H_3C—C 1,540 A: найдено: для $(CH_3)_3C$—CN: C—CN 1,472 A; C≡N 1,172 A; для $(CH_3)_3C$—NC C—NC 1,423 A; N≡C 1,184 A. Независимо от сделанных предположений, простые связи C—C и C—N оказываются укороченными. Как и в случае CH_3CN и CH_3NC, связь C≡N в II оказывается несколько ($\sim$0,015 A) короче, чем в I. Исследуется распределение электронной плотности в I и II. Центр тяжести отрицательного заряда в обоих изомерах находится на примерно одинаковых расстояниях от N (0,474 и 0,445 A соответственно). Т. Бирштейн

69822. **Электронный и ядерный резонанс как методы исследования строения молекул. Хауссер К.,** Успехи химии, 1958, 27, № 4, 403—430

Перевод, см. РЖХим, 1957, 40341.

69823. **Вычисление константы ядерного магнитного экранирования. Александров И. В.,** Докл. АН СССР, 1958, 119, № 4, 671—674

При вычислении постоянной ядерного магнитного экранирования по ф-ле Рамзея необходимо учесть очень большое число возбужденных состояний молекулы, что делает расчет практически неосуществимым. Показано, что сходимость метода расчета относительно числа базисных функций значительно улучшается, если мол. волновую функцию при наличии внешнего магнитного поля искать в виде комбинации АО, учитывающих это поле. Общие ф-лы получены для метода МО ЛКАО. Показано, что члены, обусловленные перекрыванием волновых функций, вносят заметный вклад в величину экранирования. Вычисление парамагнитного члена постоянной экранирования протона в молекуле H_2, произведенное с помощью простейших МО, дало удовлетворительное согласие с известным полуэмпирич. значением. И. Александров

69824. **Парамагнетизм в молекулярных соединениях. Бук, Лупинский, Остерхофф** (Paramagnetism in molecular compounds. Buck H. M., Lupinski J. H., Oosterhoff L. J.), Molec. Phys., 1958, 1, № 2, 196—197 (англ.)

При исследовании мол. соединений замещ. полифенилэтиленов и замещ дифенилов с галогенами, к-тами и тетранитрометаном у многих из них обнаружен электронный спиновой резонанс. Значение парамагнетизма гораздо меньше, чем для свободных радикалов. Авторы считают, что эти мол. соединения должны рассматриваться как комплексы с переносом зарядов, являющимся, по мнению некоторых исследователей (Weiss J., J. Chem. Soc., 1942, 245; Proc. Roy. Soc., 1942, A222, 128), первой ступенью многих р-ций окисления. Совершенно неясно, можно ли приписывать этот парамагнетизм триплетному состоянию. Дальнейшие исследования (особенно изучение температурной зависимости парамагнетизма) позволят сделать более определенные выводы, в том числе решить, внутренними или внешними комплексами являются эти соединения. В. Белова

69825. **Спектры электронного парамагнитного резонанса биологических объектов. Влияние денатурации на спектры ЭПР облученных белков. Блюменфельд Л. А., Калмансон Э. А.,** Биофизика, 1958, 3, № 1, 87—91 (рез. англ.)

Исследовано влияние предварительной тепловой денатурации на спектры электронного парамагнитного резонанса облученных кобальтовой пушкой сухих препаратов оксигемоглобина, пепсина, ихтиокола и казеина. В предварительно денатурированных образцах обнаруживаются линии с дублетным сверхтонким расщеплением, неотличимые от спектра облученных кристаллов глицилглицина; интенсивность линии (число парамагнитных центров) в предварительно денатурированных образцах в несколько сот раз больше, чем в образцах, не подвергавшихся денатурации перед облучением. Интерпретация наблюдавшихся спектров совпадает с данной ранее (РЖХим. 1958, 38663). К. Валиев

69826. **Локализация свободных электронов в комплексах порфинового кольца. Гибзон, Инграм** (Location of free electrons in porphin ring complexes. Gibson J. F., Ingram D. J. E.), Nature, 1956, 178, № 4538, 871—872 (англ.)

Исследован спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) промежуточных состояний р-ции окисления гемоглобина (I) и миоглобина (II) при 25 и 36 *кМгц*. Большинство измерений произведено при 20° K, однако спектр ЭПР не изменяется при нагревании до 90° K, что указывает на малость спин-решеточного взаимодействия. Линии поглощения в случаях окисления I и II перекисью водорода и перйодатом калия имеют одинаковую ширину 25 *гс* и *g*-фактор (2,003 ± 0,001). Форма этих линий очень близка к линиям ЭПР промежуточных состояний р-ций окисления тетрафенилпорфина (III) и фталоцианина (IV), имеющим ширину 9 *гс* и $g = (2{,}0025 \pm 0{,}0005)$. Сужение линий в III и IV по сравнению с I и II вызвано обменным взаимодействием. Близость значений *g*-фактора в промежуточных состояниях р-ции окисления I, II, III и IV к *g*-фактору свободного электрона, а также отсутствие сверхтонкой структуры указывает на то, что неспаренный электрон во всех этих случаях не является локализованным ни у центрального атома металла, ни у близких к центру кольца атомов азота: его орбита вероятно охватывает большинство атомов углерода. Т. Ребане

69827. **Углеродные свободные радикалы в неочищенной нефти. Гутовский, Рей, Ратледж, Антербергер** (Carbonaceous free radicals in crude petroleum. Gutowsky H. S., Ray B. Roger, Rutledge R. L., Unterberger R. R.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 744—745 (англ.)

В кол. частицах, представляющих собой фракцию неочищ. нефти из Миссисипи, полученную центрифугированием, наблюдается электронный резонанс (ЭР) с *g*-фактором 2,0030 и шириной ~4,5 *э*. ЭР наблюдается только во фракции, находившейся после центрифугирования на дне; сильный ЭР наблюдался и от частиц твердого осадка. Конц-ия свободных радикалов в частицах осадка равна $8 \cdot 10^{18}$ $г^{-1}$; при растворении в бензоле вид линий не меняется. Учитывая, что сигнал от частиц осадка сходен с сигналами от углей, а в последних интенсивность сигнала (число парамагнитных центров) зависит от т-ры обжига и от отношения C : H, авторы предлагают использовать ЭР для определения условий образования нефти. К. Валиев

69828. **Частоты инверсии азота в циклических иминах. Боттини, Робертс** (The nitrogen inversion frequency in cyclic imines. Bottini Albert T., Roberts John D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 5126 (англ.)

В связи с исследованием вопроса об оптич. активности соединений с несимметричным 3-валентным атомом азота исследованы спектры ядерного магнитного резонанса N-этилэтиленимина (I) и N-этилаллленимина (II) в зависимости от т-ры. При 30° в спектре I обнаруживаются 2 триплета, соответствующие двум группам водородов в кольце, находящихся в *цис-* или *транс-*положениях по отношению к N-этильной группе. Оценка среднего времени жизни молекулы с данной конфигурацией относительно азота приводит к величине, много большей 0,04 сек. При нагревании до 130° этот эффект исчезает. В спектре II при 30° наблюдается только одна полоса, соответствующая CH_2-группе. Однако при (и ниже) −80° она расщепляется на 2 компонента. Бо́льшая скорость инверсии в II по сравнению с I связана с делокализацией электронов, приводящей к четвертичному азоту. В. С.

69829. **Протонное магнитное резонансное поглощение в метильных группах. Электроотрицательность заместителей. Олред, Рохов** (The nuclear magnetic resonance absorption of hydrogen in methyl groups. The electronegativity of substituents. Allred A. L., Rochow E. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5361—5365 (англ.)

Измерено хим. смещение (ХС) магнитного резонанса протонов метильных групп ряда соединений как в чистом виде, так и в бесконечно разб. (0%-ных)

р-рах в CCl_4. Опыты проводились на частоте 40 *Мгц*. ХС определялось по отношению к частоте протонного резонанса в воде. Величина ХС в 0%-ных р-рах определялась путем экстраполяции. ХС (в *гц*) для чистых жидкостей и 0%-ных р-ров в CCl_4 соответственно равны: CH_3NO_2 47,5; 19,2; CH_3F 84; 21,2; $(CH_3)_2SO_4$ 41,0; 33,9; $(CH_3)_2CO_3$ 54,3; 40,6; $CH_3OC_6H_5$ 73,2; 43,8; $(CH_3)_2SO_3$ 59,1; 48,3; $(CH_3O)_4Si$ 60,1; 49,0; $(CH_3O)_3B$ 65,4; 50,5; CH_3OH 74,0; 55,6; CH_3OCH_3 105,1; 62; CH_3Cl 84; 69,5; CH_3COBr 85,9; 79,1; CH_3Br 81; 84,1; $CH_3COC_6H_5$ 120; 89,8; $CH_3C_6H_5$ 130; 98,6; CH_3J 80; 103,9; $(CH_3CO)_2O$ 121,6; 103,9; CH_3COOH 127,5; 107,6; $(CH_3)_2CO$ 133,5; 108,0; CH_3COOCH_3 131,3; 111; CH_3CN 126; 115,4; $CH_3C(NOH)CH_3$ —; 119,3; $(CH_3)_3N$ 127; —; $C(CH_3)_4$ 174; 153,9. Измерено также ХС в метилгалогенидах при различных конц-иях в бензоле (I), 2,2-диметилпропане (II) и сероуглероде (III). ХС в 0%-ных р-рах этих соединений в I, II и III соответственно равны: CH_3Cl 123,3; 93,3; 66,8; CH_3Br 138,8; 110,2; 78,5; CH_3J 162,2; 127,5; 98,8. Показано, что различие ХС в р-рах метилгалогенидов обусловлено изменением объемной магнитной восприимчивости р-рителя. ХС метилгалогенидов в 0%-ных р-рах линейно связано с электроотрицательностью галогенов. Используя такую зависимость, можно получить качеств. порядок величин электроотрицательности заместителей в остальных исследованных соединениях по измеренным величинам ХС. А. Маненков

69830. Об определении скоростей реакции из ядерного магнитного резонанса. Мак-Коннелл (Reaction rates by nuclear magnetic resonance. McConnell Harden M.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 3, 430—431 (англ.)

Ур-ния Блоха, описывающие изменение ядерной намагниченности в постоянном и переменном полях, обобщены таким образом, чтобы учесть процесс обратимого хим. обмена исследуемых ядер X между молекулами (или неэквивалентными положениями). Считается, что ядра X в неэквивалентных положениях *A* и *B* релаксируют независимо и времена релаксации не зависят от скорости обмена. Полученные ур-ния решены для случая медленного прохождения, а также для случая, когда времена релаксации ядер X в одном из двух положений (напр., в *B*) гораздо короче, чем в положении *A*. Показано, что в этом случае из опытов по насыщению можно определить время жизни ядер τ_A, т. е. скорость хим. обмена. К. Валиев

69831. Определение времени релаксации и энергии активации молекул полярных веществ. **Агранат Б. А.**, Сб. научн. тр. Моск. ин-та цветн. мет. и золота, Научно-техн. о-во цветн. металлургии, 1957, № 30, 102—116

Измерены диэлектрич. постоянная ε и коэф. поглощения $\varkappa$ пальмитиновой к-ты $C_{16}H_{32}O_2$ (I) при λ 1,52 *м* в диапазоне т-ры от −15 до 90°. ε растет с ростом т-ры почти до т-ры плавления (62,6°), а затем практически не меняется. $\varkappa$ имеет максимум при 40—45°. Вычисленное по величине $\varkappa$ значение времени релаксации τ уменьшается от $0,81 \cdot 10^{-9}$ сек при 316° К до $0,29 \cdot 10^{-9}$ сек при 363° К. Изменение τ в твердой фазе свидетельствует о том, что в молекулах I вращаются полярные группы, размеры которых, определенные по ф-ле Дебая, ~ 2,7 А. По интервалу 43—63°, где τ экспоненциально меняется с т-рой, найдена энергия активации 6,6 *ккал/моль*, по-видимому, обусловленная димерной ассоциацией молекул I посредством водородной связи. Т. Бирштейн

69832. Дипольные моменты эфиров изомерных циклогексан-1,2-дикарбоновых кислот. **Шидловская А. Н., Сыркин Я. К., Назаров И. Н., Кучеров В. Ф.**, Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 5, 967—969

Гетеродинным методом при 25° в бензоле измерены дипольные моменты (μ, в *D*) эфиров циклогексан-1,2-дикарбоновой к-ты (I) и циклогексен-1,2-дикарбоновой к-ты (II): диметиловых эфиров: *цис*-I 2,41; *транс*-I 2,14; *цис*-II (III) 2,38; *транс*-II 2,10; монометиловых эфиров: *цис*-I 1,70; *транс*-I 1,91; двух *цис*-изомеров диметилового эфира: 4-метил-I (IV), имеющих метильную группу в аксиальном (*a*) и экваториальном (*e*) положении 2,39 и 2,39; двух соответствующих *транс*-изомеров IV 2,26 и 2,23. Двойная связь вызывает незначительное изменение момента и для *цис*- и для *транс*-формы. Сравнение полученных данных с μ диэтиловых эфиров малеиновой и фумаровой к-т (Smyth C. P., Walls W. S., J. Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 527) подтверждает *цис*-конфигурацию III. Для определения конфигурации изомеров диметиловых эфиров *цис*-I и *транс*-I векторно рассчитаны μ с учетом свободного вращения групп $COOCH_3$ и их направления как нерегулярных групп. μ изомеров (*e* — *a*) и (*e* — *e*) по расчетам совпадают и равны 2,51, а μ изомера (*a* — *a*) равен 2,30; опытное значение μ *цис*-изомера лежит между ними, а опытное значение μ *транс*-изомера не соответствует рассчитанному μ изомера *e* — *e*. М. Луферова

69833. Новый метод интерпретации магнитной восприимчивости диамагнитных органических соединений. **Дорфман Я. Г.**, Докл. АН СССР, 1958, **119**, № 2, 305—306

Разработана новая магнетохим. схема, являющаяся, по мнению автора, в отличие от эмпирич. системы Паскаля, физически однозначной. В соответствии с квантовомеханич. теорией, магнитная восприимчивость χ диамагнитных молекул слагается из диамагнитной χ_d и парамагнитной χ_p компонент. χ_d можно вычислять по ф-ле Кирквуда, которая связывает χ_d с экспериментально измеренной поляризуемостью α. Показано, что к χ_d применима аддитивная схема, т. е. χ_d молекулы составляется из χ_d входящих атомов. Даны χ_d для C, H, O, N и Cl. Наличие двойных и тройных связей проявляется в небольшом избыточном диамагнетизме χ_d. Специфич. носителями парамагнетизма (магнетофорами) являются некоторые группы атомов. Даны χ_p' этих групп. Всей молекуле в целом присуща небольшая парамагнитная компонента χ_p'', зависящая от симметрии молекулы. χ алифатич. и полициклич. соединений проще всего рассчитывать по ф-ле: $\chi = -3{,}11 \cdot 10^6 \sqrt{k\alpha} + \Sigma\chi'_d + \Sigma\chi'_p + \chi''_p$. В. Б.

69834. Влияние обменного взаимодействия на магнитные и термические свойства солей и координационных соединений меди. **Эйзенстейн** (Effect to exchange interaction on the magnetic and thermal properties of copper salts and copper coordination compounds. Eisenstein J. C.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 2, 323—329 (англ.)

Развивается теория теплоемкости и магнитной восприимчивости кристалла, в каждой элементарной ячейке которого содержится 2 неэквивалентных (в смысле магнитных свойств) иона с полуцелыми спинами. Учитывается диполь-дипольное и анизотропное обменное взаимодействия. Применение теории к расчету магнитной восприимчивости и теплоемкости моногидрата сульфата тетрамино-комплекса меди дает результаты, по порядку величины согласующиеся с опытом, и указывает на преобладание обменного взаимодействия над диполь-дипольным. Т. Ребане

69835. Изучение связи между химическим строением и ультрафиолетовыми спектрами поглощения оптически активных соединений и рацематов. Часть II. Связь максимумов поглощения и «характеристических» длин волн ряда солей камфор β-сульфоновых

кислот (*d-* и *dl-*). **Сингх, Амма** (Studies on the relation between chemical constitution & ultraviolet absorption spectra of optically active & recemic compounds: part II. Correlation of absorption maxima & «characteristic» wavelengths of some salts of camphor-β-sulphonic acids (*d-* & *dl-*). Singh Bawa Kartar, Amma M. K. P.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 11, B486—B492 (англ.)

Измерены УФ-спектры поглощения в области 2000—4000 A *d-* и *dl*-изомеров следующих соединений: *о-*, *м-* и *п*-хлоранилинокамфор-β-сульфоната (I), *о-*, *м-* и *п*-броманилинокамфор-β-сульфоната (II), *d*-камфор-β-сульфонамида (III), *d*-камфор-β-сульфонангидроамида (IV), камфор-β-сульфонил-*о-*, *-м-* и *-п*-бромфениламида (V) и камфор-β-сульфонил-*о-*, *-м-* и *-п*-хлорфениламида (VI). Все спектры, кроме спектра III и IV, содержат более одного максимума поглощения. Более слабый максимум в длинноволновой части спектра можно отождествить с характеристич. длиной волны λ_0 из одночленного ур-ния Друде, описывающего оптич. активность соединения: $[\alpha] = K/\lambda^2 - \lambda_0^2$. Спектр III содержит только одну полосу поглощения, максимум которой не совпадает со значением λ_0. IV не имеет полос поглощения, что согласуется с тем фактом, что его оптич. активность описывается ур-нием Био ($\lambda_0 = 0$). Рацематы всех соединений, за исключением III и IV, оказались их *dl*-изомерами. Спектры последних содержат меньшее число максимумов, чем спектры *d*-изомеров. Часть I, РЖХим, 1958, 66555. Э. Бютнер

69836 **Метод парахора в применении к изучению ассоциации молекул некоторых органических веществ.** Катаева Л. М., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 12, 2748—2756 (рез. англ.)

Методом парахора изучено межмолекулярное взаимодействие в этилендиамине (I), моно- (II), ди- (III) и триэтаноламине (IV), виниловом эфире моноэтаноламина (V), дивиниловом эфире диэтаноламина (VI), β,β′,β″-триэтокси- (VII), β,β′,β″-триметокси- (VIII) и β,β′,β″-трипропокситриэтиламине (IX), *н*-пропиламине, *н*-пропаноле, этиленгликоле. При этом для I—IX измерены плотность и поверхностное натяжение при 20—70°. Показано, что все этаноламины (II—IV) сильно ассоциированы за счет образования межмолекулярных водородных связей (ВС). В эфирах этаноламинов (V, VI) образуются внутримолекулярные ВС NH···O. В полных эфирах триэтаноламина (VII—IX) ассоциации молекул не происходит и ВС не образуются. Степень ассоциации возрастает с увеличением числа аминогрупп в молекуле, а особенно при замене их на гидроксильные группы. С. Самойлов

69837. **К общей теории молекул с внутренним вращением. II.** Зайцев Г. А., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 3, 309—317

Исследована возможность введения независимых колебательных координат ξ_λ для молекул, состоящих из остова с произвольным числом *n* прикрепленных к нему волчков. Для этого анализируются условия, служащие для определения введенных в части I (РЖХим, 1957, 62905) постоянных b^{λ}_{kjs}, характеризующих независимые колебательные координаты. Автор критикует работы (Sayvetz A., J., Chem. Phys., 1939, **7**, 383; Crawford B. L., Wilson E. B., J. Chem. Phys., 1941, **9**, 323). Показано, что, в противоположность случаю квазитвердых молекул, малости колебательных координат недостаточно для того, чтобы в нулевом приближении можно было пренебречь кинетич. энергией связи вращений и колебаний $T_{св}$. Исследованы дополнительные условия малости $T_{св}$, сводящиеся к требованию малости составляющей скорости центра масс каждого волчка и составляющей момента кол-ва движения этого волчка в системе координат этого волчка вдоль любого направления, перпендикулярного к оси волчка. Построено и исследовано общее (классич.) выражение для вращательно-колебательной энергии молекул с волчками. Установлен характер зависимости колебательных частот от углов поворота волчков при наличии крутильных колебаний, а также для случая свободного или заторможенного вращения. Получено общее выражение для вращательной части энергии молекулы с произвольным числом асимметричных волчков. Т. Бирштейн

69838. **Поворотная изомерия 1,2-дибром-2-метилпропана.** Хаяси (Hayashi Michiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 12, 1749—1754 (японск.)

На основании спектра комб. расс. и ИК-спектра поглощения газообразного, жидкого и твердого 1,2-дибром-2-метилпропана (I) рассмотрена поворотная изомерия молекулы I. Установлено, что в газовой и жидкой фазах возможны *транс-* и *гош*-поворотные изомеры по отношению к Br...Br. В твердой фазе существуют только *транс*-изомеры. Повторно обсуждается спектр поворотных изомеров 1,2-дихлор-2-метилпропана (II). Произведено отнесение частот I и II и корреляция их спектров комб. расс. Е. Никитин

69839. **Оценка высоты потенциального барьера заторможенного вращения в молекуле CH_3SH при помощи рассеяния тепловых нейтронов.** Будзановский, Гротовский, Яник, Колос, Маняуский, Ржаный, Шкатула, Ваниц (Estimation of the height of the potential barrier of hindered rotation in the CH_3SH molecule by means of thermal neutron scattering. Budzanowski A., Grotomski K., Janik J. A., Kołos W., Maniawski F., Rżany H., Szkatuła A., Wanic A.), Acta phys. polon., 1957, **16**, № 5, 335—342 (англ.; рез. русск.)

Оценена высота потенциального барьера V_0 внутреннего заторможенного вращения молекулы CH_3SH методом рассеяния медленных нейтронов со средней энергией 0,037 *эв* от Ra — Be-источника. В качестве эталонной жидкости использована H_2O. Эффективное сечение рассеяния молекулы CH_3SH $\sigma = 194{,}5 \pm 5$ *барн*. Для жесткой молекулы $\sigma = 258$ *барн* (вычислено по методу Сакса и Теллера (Sachs R. G., Teller E., Phys. Rev., 1941, 60, 19). Принимая $V_0 = 705$ *кал/моль*, учитывая заторможенное вращение и колебания атомов, авторы получили σ (теор.) 202 *барн*. Сделан также расчет в предположении, что $V_0 = 1460$ *кал/моль*. Сделан вывод, что правильнее считать V_0 молекулы CH_3SH равным 705 *кал/моль*, найденную методом микроволновой спектроскопии, чем 1460 *кал/моль*, полученную термодинамич. методами. Н. Раппев

69840. **Ультразвуковая релаксация и поворотная изомерия в жидких симм-тетрабромэтане и три-*н*-бутиламине.** Кребс, Лам (Ultrasonic relaxation and rotational isomerism in liquid *sym*-tetrabromoethane and tri-*n*-butylamine. Krebs K., Lamb J.), Proc. Roy. Soc., 1958, **244**, № 1239, 558—572 (англ.)

Импульсным и интерферометрич. методами измерено поглощение ультразвука в интервале частот 10—200 *Мгц* в *симм*-тетрабромэтане (I) при т-ре от 5 до 60° и три-*н*-бутиламине (II) при т-ре от —60 до 60°. В обеих жидкостях поглощение звука частично объясняется релаксационными явлениями, обусловленными нарушением равновесия между поворотными изомерами. Результаты акустич. измерений для I сопоставлены с данными, полученными из ИК-спектров. Энергия активации р-ции перехода I из *транс*-формы в *гош*-форму равна 1,1 *ккал/моль*, а для обратной р-ции 1,8 *ккал/моль*. На основании акустич. данных вычислены энергетич. характеристики равновесия между поворотными изомерами II в предположении, что ре-

лаксация обусловлена переходами только между двумя состояниями молекулы. Полученные данные сопоставлены с данными для триэтиламина. Приводится вывод используемых математич. соотношений. Библ. 38 назв.
Б. Кудрявцев

69841. **Индуцированный давлением вращательный спектр поглощения водорода. I. Колпа, Кетелар** (The pressure-induced rotational absorption spectrum of hydrogen: I. Colpa J. P., Ketelaar J. A. A.), Molec. Phys., 1958, 1, № 1, 14—22 (англ.; рез. франц., нем.)

В диапазоне 420—1300 *см*$^{-1}$ исследован спектр поглощения водорода в чистом водороде, а также в смеси с гелием, аргоном, азотом и окисью углерода при давл. 20—150 *атм* и т-рах —60, 25 и 80°. Поглощение пропорционально $n^2_{H_2}$ в случае чистого H_2 и $n_{H_2} \cdot n_X$, если оно индуцировано постоянным газом X (n_X —плотность газа X). Найдены значения интегрального коэф. поглощения в чистом водороде (в 10^{-3} *см*$^{-2}$ *амага*$^{-2}$) 1,64; 1,88; 2,05 при т-рах —60, 25 и 80° соответственно; соответствующие значения коэф. поглощения водорода в смесях равны: H_2 + He —; ~0,2; —; $H_2 + N_2$ 4,0; 4,5; 4,7; H_2 + Ar 4,6; 5,1; 5,3; H_2 + CO —; 5,5; —. В смеси H_2 и CO исследована полоса 2730 *см*$^{-1}$, обусловленная одновременным колебательным переходом в CO ($\nu = 2143$ *см*$^{-1}$) и переходом $J = 1 \rightarrow 3$ в H_2 ($\nu = 587$ *см*$^{-1}$).
Т. Бирштейн

69842. **Новый подход к определению слабой межмолекулярной водородной связи с помощью абсорбционной спектроскопии в УФ-области. Форбс, Темплтон** (A novel approach for determining weak intermolecular hydrogen bonding by ultraviolet absorption spectroscopy. Forbes W. F., Templeton J. F.), Chemistry and Industry, 1957, № 3, 77—78 (англ.)

Измерены УФ-спектры ряда соединений, образующих межмолекулярные водородные связи (ВС), а также соединений, неспособных к такому взаимодействию, в диоксане (I), циклогексане (II) и спирте (III) при различных конц-иях (*C*), но постоянном произведении $C \cdot l$, где l — толщина слоя измеряемого р-ра. Смещения λ(макс.) с изменением *C* не наблюдалось. Ниже последовательно приведены в-ва, р-рители, ε(макс.) (в *мμ*) и $10^{-3} \cdot \varepsilon$(макс.) при максим. и $10^{-3} \cdot \varepsilon$(макс.) при миним. использованной конц-ии: ацетофенон — I, 239, 12 000, 12 000; дифенил — II, 247, 16 200, 15 600; нитробензол — I, 258, 8400, 7400; салициловая к-та — I, 237, 9500, 9500; *n*-оксибензойная к-та — I, 251, 17 000, 11 000; бензойная к-та — I, 229, 11 500, 6200; бензойная к-та II, 232, 13 300, 10 300: бензойная к-та — III, 227, 11 000, 9800; метиловый эфир бензойной кислоты — III, 227, 11 800, 8400; *o*-аминоацетофенон — I, 254, 5700, 3000; анилин — III, 235, 5100, 300. При наличии слабой ВС между молекулами растворенного в-ва имеет место падение ε с разбавлением. В-ва, не вступающие во взаимодействие, напр. ацетофенон, или имеющие сильную внутримолекулярную ВС, напр. салициловая к-та, не обнаруживают при разбавлении уменьшения ε(макс.)
Н. Спасокукоцкий

69843. **К вопросу о механизме релаксационных процессов в формиатах и ацетатах. Глинский А. А.** В сб.: Применение ультраакуст. к исслед. вещества. Вып. 6. М., 1958, 185—191

Предполагается, что релаксационные процессы в формиатах и ацетатах, обнаруженные в диапазоне частот 3—30 *Мгц*, обусловлены конечным временем обмена энергией между внутренними и внешними степенями свободы как в молекулах с внутренней водородной связью, так и без нее. Рассчитаны максим. поглощение на длину волны μ и время релаксации τ на основе соответствующих спектральных данных и предположения о том, что взаимодействие между молекулами разных изомеров приводит к разрешению максимумов на кривой зависимости μ от частоты. Наблюдаемое качеств. согласие рассчитанных и опытных значений μ(макс.) и τ подтверждает предположенный механизм релаксационных процессов. Второй релаксационный процесс в ацетатах связан с внутримолекулярными колебаниями в изомере, которому соответствует единственная линия, обнаруженная в спектре поглощения, и который присутствует в этих жидкостях в большем кол-ве. На основании предположенного механизма релаксации объяснено различие в величинах 1-го и 2-го максимумов поглощения для ацетатов.
Б. Кудрявцев

См. также: Структура молекул: неорганич. 70076, 70331; органич. 70730, 72786; по рентген. данным 69864, 69866, 69868, 72796. Теория твердого состояния 69884, 69885. Энергия связей 69880, 69883. Спектры 69895, 69898, 69912, 69913—69916, 70195, 70731. Дипольн. моменты и диэлектрич. св-ва 69960, 70190, 70191. Внутр. вращение 72783, 72814. Реакцион. способность 72826. Межмол. взаимодействие и водородная связь 69886, 72797

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

69844. **IV Международный конгресс кристаллографов. Белов Н. В., Беляев Л. М., Бокий Г. Б., Бронникова Е. Г., Вайнштейн Б. К., Жданов Г. С., Иверонова В. И., Китайгородский А. И., Пинскер З. Г.,** Кристаллография, 1958, 3, № 2, 250—260

Отчет участников конгресса, состоявшегося в Канаде 10—19 июля 1957 г.
Э. Г.

69845. **О путях к созданию полноценного советского курса кристаллографии. Белов Н. В.,** Кристаллография, 1958, 3, № 2, 246—249

Рассматриваются ошибки и недостатки в учебниках и курсах кристаллографии.
Д. Т.

69846. **Гипоморфия и морфологический аспект. Клебер** (Hypomorphie und morphologischer Aspekt. Kleber W.), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1957, № 5, 105—112 (нем.)

69847. **Дифракция рентгеновских лучей. Фанкухен** (X-ray diffraction Fankuchen Isidor), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 593—596 (англ.) Обзор. Библ. 41 назв.

69848. **Оптические методы суммирования рядов Фурье. Власенко В. И., Жданов Г. С.,** Кристаллография, 1958, 3, № 2, 135—140

Рассмотрены оптич. методы суммирования рядов Фурье. Предложена классификация этих методов по основным принципиальным и конструктивным признакам. Проведен анализ трех основных методов суммирования.
Резюме авторов

69849. **О профилях линий, связанных с ошибками. Вильсон** (A note on the line profiles associated with mistakes. Wilson A. J. C.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 3, 227—228 (англ.)

Из краткого анализа работ Ландау и Лившица (Phys. Z. Sowjet., 1937, 12, 579; 623) и модели слоистой (для простоты учета ошибок только в одном направлении) структуры автор делает вывод, что расхождение эксперим. кривых $J(l)$ или $J(x, y, z)$ (распределение интенсивности соответственно для случаев порошка и монокристалла) и теоретических, выведенных только из учета случайных ошибок, должно быть приписано дефектам в блоках кристалла или эксперим. ошибкам

(фотометрия, ширина щели и др.), но не связано с функцией распределения размеров блоков. Отмечается, что оценка уровня фона остается неясной. И. Г.

69850. **Метод получения цилиндрических рентгеновских образцов, покрытых порошком. Лёйтериц** (Ein Verfahren zur Herstellung zylindrischer, pulverüberzogener Röntgenpräparate. Leuteritz Günter), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **292**, № 4, 254—256 (нем.)

Описан прибор, позволяющий наносить равномерный тонкий порошкообразный слой любого в-ва на закрепленный столбик из стекла или металла для получения рентгенограмм по методу Дебая — Шеррера. Т. Полынова

69851. **О рентгеноструктурном исследовании в связи с новыми данными о слоях калия. Несс** (Über röntgenographische Strukturforschung im Zusammenhang mit neueren Ergebnissen auf dem Gebiet der Kalisalze. Ness Ilse), Kali und Steinsalz, 1958, **2**, № 7, 230—237 (нем.)

Обзор. Библ. 33 назв.

69852. **Исследование текстуры меди при выщелачивании $CuAl_2$ методом полюсных фигур. Жданов Г. С., Кефели Л. М.**, Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 3, 666—669

Проведено исследование текстуры методом полюсных фигур при выщелачивании $CuAl_2$. Сравнение рентгенограмм выщелоченного кристалла, снятого при повороте вокруг вертикальной оси [001], с теоретически рассчитанными рентгенограммами Cu и $CuAl_2$ показало, что при выщелачивании монокристалла $CuAl_2$, происходит, с одной стороны, образование поликристаллич. $CuAl_2$, с другой — образование кристаллов Cu. При этом текстуры характеризуются следующими данными: $CuAl_2$ [001], [100], [010]; Cu [011], $\sim$ [111], $\sim$ [111]. Г. Гольдер

69853. **Изучение богатых алюминием сплавов переходных металлов Mn и W. I. Кристаллическая структура ε-фазы (W — Al) — WAl_4. Бланд, Кларк. II. Кристаллическая структура δ-фазы (Mn — Al) — Mn_4Al_{11}. Бланд** (Studies of aluminium-rich alloys with the transition metals manganese and tungsten. I. The crystal structure of ε(W — Al) — WAl_4. Bland J. A., Clark D. II. The crystal structure of δ(Mn — Al) — Mn_4Al_{11}. Bland J. A.), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 4, 231—236, 236—244 (англ.)

I. Рентгенографически исследована структура ε-фазы (W — Al), состав которой отвечает ф-ле WAl_4. Найдено, что WAl_4 имеет монокл. структуру с a 5,272, b 17,771, c 5,218 A, β 100°12′, ρ 6,6, ρ(рент.) 6,7, $Z = 6$, ф. гр. Cm. Положения атомов: $2W_{(0)}(a)$ $x0z$, x 0, z 0; $4W_{(1)}(b)$ xyz, x 0,336, y 0,137, z 0,331; $2Al_{(1)}(a)$ 0,125, 0,491; $2Al_{(2)}(a)$ 0,494, 0,129; $4Al_{(3)}(b)$ 0,674, 0,076, 0,687; $4Al_{(4)}(b)$ 0,824, 0,118, 0,213; $4Al_{(5)}(b)$ 0,181, 0,129, 0,809; $4Al_{(6)}(b)$ 0,682, 0,232, 0,583; $4Al_{(7)}(b)$ 0,005, 0,245, 0,090. Структура WAl_4 имеет общие черты со структурами других соединений переходных металлов с Al. Координационная сфера вокруг атома $W_{(0)}$ такая же, как и вокруг атома Mn в $MnAl_6$; координационная сфера атома $W_{(1)}$ содержит 1 дополнительный атом по сравнению с $W_{(0)}$. Расстояния W — Al сокращены по сравнению с суммой атомных радиусов.

II. Рентгенографически исследована структура δ-фазы (Mn — Al), состав которой отвечает ф-ле Mn_4Al_{11}. Найдено, что Mn_4Al_{11} имеет трикл. структуру (ф. гр. $P\bar{1}$) с параметрами решетки: a 5,092, b 8,862, c 5,047 A, α 85°19′, β 100°24′, γ 105°20′, $Z = 1$. Положение атомов: $2Mn_{(1)}(i)$ xyz, x 0,3926, y 0,1334, z 0,3390; $2Mn_{(2)}(i)$ 0,8590, 0,4022, 0,7099; $1Al_{(0)}(a)$ 000; $2Al_{(1)}(i)$ 0,5339, 0,1226, 0,8462; $2Al_{(2)}(i)$ 0,8911, 0,1264, 0,4906; $2Al_{(3)}(i)$ 0,3420, 0,3716, 0,5778; $2Al_{(4)}(i)$ 0,7242, 0,3714, 0,1960; $2Al_{(5)}(i)$ 0,1869, 0,3200, 0,0574. Структура Mn_4Al_{11} имеет общие черты со структурами $MnAl_6$, WAl_4, Fe_2Al_5, Co_2Al_5. Координационная сфера атома $Mn_{(1)}$ содержит 10 атомов Al, расположенных как в структуре $MnAl_6$. Расстояния Mn — Al сокращены по сравнению с суммой атомных радиусов. П. Крипякевич

69854. **Коэффициент термического расширения нитрида циркония. Бейкер** (The coefficient of thermal expansion of zirconium nitride. Baker T. W.), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 4, 300 (англ.)

Рентгенографически в высокотемпературной камере определены значения параметра решетки a нитрида Zr, полученного нагреванием 10 $г$ Zr в атмосфере N_2 при 1250° в течение 4 час. Данные хим. анализа (в ат. %): Zr 52,7, N 47,2, Mg 0,05. При 17° a 4,5745 (± 0,001), при 445° 4,5865, при 680° 4,5965 A. Коэф. термич. расширения в интервале 17—445° $6{,}0 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-6}$, в интервале 17—680° $(7{,}0 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-6}$. В области исследованных т-р не обнаружено фазового перехода; параметр решетки после термич. обработки образца не изменяется. Э. Г.

69855. **Структуры дикарбида и сесквикарбида лантана. Рентгено- и нейтронографическое исследование. Атодзи, Гшнейднер, Рандл, Спеддинг** (The structures of lanthanum dicarbide and sesquicarbide by X-ray and neutron diffraction. Atoji Masao, Gschneidner Karl, Jr, Daane A. H., Rundle R. E., Spedding F. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 8, 1804—1808 (англ.)

Методом порошка рентгенографически и нейтронографически (λ(нейтр.) 1,277A) исследованы LaC_2 (I) и La_2C_3 (II) с целью уточнения расстояний C — C. Для I подтверждена структура типа CaC_2, a 3,934, c 6,572, ф. гр. $I4/mmm$. Координата z атома C (0,403 ± 0,002) найдена минимализацией фактора R. Расстояние C — C (1,28 ± 0,02A) соответствует хим. связи, промежуточной между двойной и тройной. Для II определена структура типа Pu_2C_3 (Zachariasen W. H., Acta crystallogr., 1952, **5**, 17), a 8,817 (для образца стехиометрич. состава), ф. гр. $I\bar{4}3d$. Координаты атомов (определены методом проб с применением метода наименьших квадратов): La в 16 (c) xxx с $x = 0{,}053$, C в y 0 1/4 с $y = 0{,}300 \pm 0{,}002$. Расстояние C — C (1,32 ± ± 0,03A) близко к расстоянию, соответствующему двойной связи. Э. Г.

69856. **Гексаборид европия. Самсонов Г. В., Дзегановский В. П., Семашко И. А.**, Докл. АН СССР, 1958, **119**, № 3, 506—507

Соединение EuB_6 получено по р-ции: $Eu_2O_3 + 3B_4C = 2EuB_6 + 3CO$. Р-ция проводилась в вакууме при 1650° в течение 2 час. Полученный темно-серый порошок исследован рентгенографически (λCu). Параметры куб. решетки: a 4,167 A, ρ(выч.) 4,99, ф. гр. O_h^1 (характерна для всех гексаборидов редкоземельных элементов). Сопоставлены кривые изменения радиусов атомов редкоземельных элементов и параметров решетки, подтверждено предположение о соответствии между этими кривыми и заключение о трехположительной эффективной валентности всех редкоземельных элементов в соединениях, за исключением Eu и Yb (двухвалентный характер). Э. Г.

69857. **Неупорядочение в кристаллическом конденсированном фосфате. Грайдер, Доннэ, Ондик** (Disorder in a crystalline condensed phosphate. Gryder J. W., Donnay Gabrielle, Ondik Helen M.), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 1, 38—40 (англ.)

Рентгенографически (λ Cu-K_α и Mo-K_α, методы вращения, Вейссенберга и прецессионный) определены параметры решетки и ф. гр. $Na_2P_4O_{11}$, описанного ранее как $Na_2H_2P_4O_{12}$ (РЖХим, 1957, 18815) и кристаллизующегося в двух (I и II) монокл. формах: I a 30,7;

b 6,77; c 7,12A; β 94,1°; ϱ(эксп.) 2,62; ф. гр. $P2_1/a$; II 18,74; 14,79; 7,03A, 90,0°, 2,34, $B2/a$ или Ba. Диффузность вдоль осей X^* и Y^* отражений II с нечетным l указывает на одномерное неупорядочение в кристаллич. структуре, которое проявляется в смещении определенных ее частей вдоль оси на $^1/_2 < c$. В структуре, постулированной для II, кольца из четырех PO_4-тетраэдров связаны в цепи через атомы O. Л. Милькова

69858. О взаимной растворимости трехокиси вольфрама и трехокиси молибдена. Вестман, Магнели (Note on the mutual solubility of molybdenum trioxide and wolfram trioxide. Westman Sven, Magnéli Arne), Acta chem. scand., 1958, **12**, № 2, 363—364 (англ.)

На основе метода Гинье (λCu-K_{α_1}) изучена взаимная растворимость MoO_3 и WO_3. Образцы предварительно длительное время прокаливали при 700° и закаливали. Предельные значения взаимной растворимости отвечают составам $W_{0,96}Mo_{0,04}O_3$ и $Mo_{0,96}W_{0,04}O_3$. Приведены параметры решетки чистых окислов и их р-ров указанного состава. Л. Ковба

69859. Элементарная ячейка и пространственная группа ларсенита $PbZnSiO_4$. Лейман (Unit cell and space group of larsenite, $PbZnSiO_4$. Layman Frederic G.), Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 11—12, 910—912 (англ.)

Кристаллы ларсенита (I) из Франклина (Нью-Джерси) исследованы рентгенографически (методы вращения, Вейссенберга, прецессии; λ-Cu и Mo). Параметры решетки. a 8,23, b 18,94, c 5,06 A, $Z = 8$, ф. гр. $Pnam$ или Pna. Приведены значения j и d линий порошкограммы. Полученные данные показывают, что I не изоструктурен оливину (II), как это указывалось ранее (Palache Ch. и др., Amer. Mineralogist, 1928, **13**, 334), хотя структуры I и II близки: $a_I \approx 2c_{II}$, $b_I \approx 2b_{II}$ $c_I \approx c_{II}$. Э. Г.

69860. Оптические свойства и параметры решетки гексагидрата нитрата никеля. Джаяраман (Optical properties and unit cell parameters of nickel nitrate hexahydrate. Jayaraman A.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, **A45**, № 4, 263—267 (англ.)

Рентгенографически (методы вращения и Вейссенберга) определены параметры решетки $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. В отличие от литературных данных установлена не монокл., а трикл. сингония; a 5,79, b 7,69, c 11,89 A, α 106°38′, β 80°32′, γ 101°27′, $\varrho \sim 2$, $Z = 2$, ф. гр. $P\bar{1}$. Показатели преломления: n_p 1,422, n_m 1,555, n_g 1,577, $2V = (-)41°12'$. Совершенная спайность (по 001) и ориентировка индикатрисы указывают на то, что плоские ионы NO_3^- расположены почти в плоскости (001). Э. Г.

69861. К структуре $BaSiO_3 \cdot 5,3H_2O$. Либш, Дорнбергер-Шифф (Zur Struktur des $BaSiO_3 \cdot 5,3H_2O$. Liebsch H., Dornberger-Schiff K.), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 5, 371—372 (нем.)

Белые прозрачные игольчатые кристаллы $BaSiO_3 \cdot 5,3H_2O$ малой твердости разлагаются в присутствии CO_2 до $BaCO_3$. Параметры решетки: a (ось иголки) 8,4, b 12,8, c 15,0 A, ϱ 2,62, $Z = 8$, ф. гр. $Pmcn$ или $P2_1cn$. Из проекций Паттерсона получены координаты атомов Ba. Э. Г.

69862. Роль свинца и избыточного кислорода в уранинитах. Берман (The role of lead and excess oxygen in uraninite. Berman Robert M.), Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 11—12, 705—731 (англ.)

Проведено рентгенографич. изучение природных окислов U: 16 уранинитов (I) из пегматитов, 10 гидротермальных (II) и 5 осадочных (III) урановых смолок с использованием ThO_2 в качестве стандарта; определены параметры решетки, равные в среднем для I 5,470, для II 5,437, для III 5,406 A. Отмечается, что различия в составе не определяют различий в значениях a. Прокаливание в инертной атмосфере в интервале 550—1000° изменяет a I на 0,04, II на 0,035, III на 0,01 A. Изменение параметра a при прокаливании автор объясняет упорядочением в структуре избыточного кислорода, полагая, что в природных условиях равновесие упорядоченность — разупорядоченность определяется содержанием в образце Th и редкоземельных элементов. На разупорядоченность избыточного O_2 влияют, по его мнению, α-частицы. Рассматривая степень окисленности I, автор делает вывод, что если учитывать в структурной ф-ле все замещающие U атомы, а весь Pb рассматривать как радиогенный от первичного U, окисленность пегматитовых I не превысит предела окисленности синтетич. куб. фазы. Сопоставлением интенсивности отражений I и ThO_2 в эквивалентных кол-вах доказывается блочная структура кристаллов I, что объясняется выделением мономолекулярных слоев массикота PbO, так что радиогенный Pb не входит в структуру I. Проведены опыты по выщелачиванию природных окислов в 0,4 н. H_2SO_4 в течение 40 час. Установлено, что более окисленные образцы разрушаются в к-те быстрее, отдавая в р-р большее кол-во U^{6+}, чем образцы, менее окисленные. Даны хим. анализы 64 образцов природных окислов U, являющиеся сводкой литературного материала и результатов автора. Г. Сидоренко

69863. Исправление к статье: Бокий Г. Б., Кукина Г. А. «Кристаллохимия комплексных соединений двухвалентной платины. (Эффект трансвлияния в кристаллических веществах)», Кристаллография, 1958, **3**, № 2, 260

К РЖХим, 1958, 211.

69864. Комплексные хлориды двухвалентных металлов с этилентиомочевиной. Нарделли, Кьеричи, Брайбанти (Cloruri complessi di metalli bivalenti con etilentiourea. Nardelli Mario, Chierici Ines, Braibanti Antonio), Gazz. chim. ital., 1958, 88, № 1, 37—42 (итал.)

Определены параметры решетки следующих соединений: $Ni[SC(NHCH_2)_2]_4Cl_2$ — трикл., a 8,42, b 8,44 c 8,82, α 107,0°, β 117,5°, γ 90,2°, $Z = 1$, ϱ 1,67; $Fe[SC(NHCH_2)_2]_2Cl_2$ — монокл., 8,15; 12,98; 13,44; —; 116,7°; —; 4; 1,70; ф. гр. $P2_1/c$; $Co[SC(NHCH_2)_2]_2Cl_2$ — ромбич., 13,59; 7,73; 11,98; —; —; —; 4; 1,75; $Pmmn$ или $Pm2_1n$; $Cd[SC(NHCH_2)_2]_2Cl_2$ — монокл., 6,27; 14,63; 14,67; —; 108,3°; —; 4; 2,06; $P2_1/c$; $Pb[SC(NHCH_2)_2]Cl_2$ 25,31; 8,43; 7,45; —; 95,7°; —; 8; 3,14. Э. Г.

69865. Кристаллическая структура комплекса титана с металлорганическим соединением алюминия. Коррадини, Басси (Struttura cristallina di complessi metallorganici contenenti alluminio e titanio. Corradini Paolo, Bassi Ivano Walter), Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1958, **24**, № 1, 43—49 (итал.)

См. РЖХим, 1958, 56499.

69866. Кристаллическая и молекулярная структура тетра-пара-метоксифенил олова. Исмаилзаде И. Г., Кристаллография, 1958, **3**, № 2, 155—159

Продолжено (см. Жданов Г. С., Исмаилзаде И. Г., Ж. физ. химии, 1950, **24**, 1949) рентгеноструктурное исследование $Sn(C_6H_4OCH_3)_4$. Произведен геометрич. анализ и построена проекция электронной плотности $\varrho(xy)$. Приведены полученные координаты атомов x и y. Э. Г.

69867. Рентгенокристаллографические данные для моногидрата фумарата рубидия ($Rb_2C_4H_2O_4 \cdot H_2O$). Гупта, Дьюб (X-ray crystallographic data on rubidium fumarate, monohydrate ($Rb_2C_4H_2O_4$, H_2O). Gupta M. P., Dube G. P.), Indian J. Phys., 1958, **32**, № 3, 133—136 (англ.)

По рентгенограммам от монокристаллов (метод прецессии) определены параметры трикл. решетки $Rb_2C_4H_2O_4 \cdot H_2O$: *a* 9,23, *b* 7,51, *c* 6,66 А, α 81°5′, β 96°42′, γ 91°48′, *Z* = 2, ф. гр. *P* 1. Обнаружена псевдомонокл. симметрия. Приведены данные порошкограммы. Э. Г.

69868. **К кристаллографии некоторых органофосфатов. Ганиц, Чакайдова** (Zur kristallographie einiger organophosphate. Hanic F., Čakajdová J. A.), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 2, 127—128 (нем.)

С целью исследования влияния замещения атомов O на S определены параметры решетки (методы вращения, прецессии и Вейссенберга, λCu) следующих соединений: $(n\text{-}OC_6H_4NO_2)_2P(=O)OC_2H_5$ *a* 16,36; *b* 11,88; *c* 8,05А: α —; β 92°18′; γ —; ϱ 1,54; *Z* = 4; ф. гр. $P2_1/c$; $(n\text{-}OC_6H_4NO_2)_2P(=O)SC_2H_5$ 16.94; 11,85; 8,06; —; 95°26′; γ —; 1,55; 4; $P2_1/c$; $(n\text{-}OC_6H_4NO_2)_2P(=S)OC_2H_5$ 7,16; 13,05; 12,54; 127°27′; 87°54′; 104°14′; 1,53; 2; *P*1 или $P\bar{1}$; $(n\text{-}OC_6H_4NO_2)_2P(=S)OCH_3$ 10,50; 22,22; 7,25; —; 101°12′; —; 1,49; 4; $P2_1/c$; $(n\text{-}OC_6H_4NO_2)_2P(=O)SCH_3$ 14,47; 16,06; 7,92: 71°50′; 76°45′; 95°21′; 1,48; 4; *P*1 или *P*1. Э. Г.

69869. **Кристаллическая структура галогенпроизводных диазоаминобензола. Кондрашев Ю. Д.,** Кристаллография, 1958, **3**, № 2, 229—231

Исследованы изоструктурные соединения $n\text{-}X{-}C_6H_4\text{-}NHN{=}NC_6H_4{-}X$, где X — Cl, Br. Параметры монокл. решетки X = Cl *a* 16,94, *b* 4,68, *c* 22,00 А, β 136°23′; X = Br 16,75, 4,73, 21,96 А, 134°18′, *Z* = 4, ф. гр. $P2_1/c$. Координаты *x* и *z* всех атомов (кроме H) получены методом изоморфного замещения по проекциям *P*(*x*0*z*) и ϱ(*x*0*z*) (3 приближения). Установлено, что цепочка атомов N в диазоаминосоединениях не является линейной. Э. Г.

69870. **Рентгенографический анализ твердого стирола при —180°. Рой** (X-ray analysis of frozen styrene at —180° C. Roy N. K.), Indian J. Phys., 1958, **32**, № 3, 137—140 (англ.)

Исследованы дебаеграммы чистого мономерного твердого стирола при —180°. Параметры решетки: *a* 9,20, *b* 8,89, *c* 7,84 А, *Z* = 4, ф. гр. C^1_{2v} (если молекула имеет плоскость симметрии) или Q_h^1 (если молекула асимметрична). Дебаеграмма полистирола при 30° содержит 4 диффузные линии, соответствующие межплоскостным расстояниям 7,51 (наиболее интенсивный рефлекс), 3.49, 2.39 и 1,95 А. Резюме автора

69871. **Рентгенографическое изучение некоторых видов кожи. Чакрабурти, Чакраварти** (An X-ray study of some leathers. Chackraburtty D. M., Chakravarti B.), Indian J. Phys., 1958, **32**, № 1, 10—12 (англ.)

Для различных видов кожи определены величины межплоскостного расстояния *d*, соответствующего интенсивному диффузному кольцу, для которого ранее теоретически было найдено *d* = 4,72А (Pauling L., Corey R. B., Proc. Acad. Sci., Washington, 1951, **37**, 272). Рентгенограммы получены на излучениях λCu-K_α и λCo-K_α. Найденные для 7 образцов значения *d* колеблются от 4,32 до 4,74 А. Авторы считают, что лучшее совпадение теоретич. и эксперим. данных могло бы получиться при некотором изменении предложенной ранее модели (см. ссылку выше) полипептидной цепи в коллаген-желатиновых белках, в частности при изменении величины угла C—N—C. П. Зоркий

69872. **Рентгенографическое исследование некоторых кристаллических форм гемоглобина крови свиньи и кролика. Блоу** (An X-ray examination of some crystal forms of pig and rabbit haemoglobin. Blow D. M.), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 2, 125—126 (англ.)

Определены рентгенографически (прецессионный метод съемки монокристаллов) параметры решетки 3 новых форм гемоглобина: форма I гемоглобина свиньи (получена из р-ра с pH 7,8 и 6,8) *a* 69,8; *b* 72,5; *c* 115 А; β 90°; *Z* = 4 (из расчета среднего мол. объема 135 000.— 190 000. А³); ф. гр. $P2_12_12_1$; форма II гемоглобина свиньи (pH 6,6) 55,3; 105,5; 54,4; 115,1°; 2; $P2_1$; форма I гемоглобина кролика (pH 7,4) 70,4; 83,0; 54,9; 118,0°; 2; *C*2. Обсуждается тип упаковки молекул в структуре этих форм. Э. Г.

69873. **Определение положений атомов водорода в кристаллах с помощью дифракции нейтронов. Бейкон** (Determination of hydrogen positions in crystals by neutron diffraction. Bacon G. E.), Revs Mod. Phys., 1958, **30**, № 1, 94—95 (англ.)

Обзор исследований, выполненных нейтронографич. группой в Харуелле (Англия). Библ. 12 назв. Э. Г.

69874. **Изучение дефектной структуры металлических монокристаллов нейтронографическим методом. Лященко Б. Г., Литвин Д. Ф., Пузей И. М., Абов Ю. Г., Головкин В. С.,** Кристаллография, 1958, **3**, № 2, 148—154

Проведено нейтронографич. исследование фрагментарной структуры монокристаллов. Ni-сплавов и показано влияние такой структуры на характер и интенсивность дифракционных отражений при рассеянии нейтронов. Дан краткий обзор работ по нейтронографич. исследованию структуры искусств. монокристаллов. Резюме авторов

69875. **Изучение поверхностного окисления кристаллов карбида кремния методом дифракции электронов. Мишель, Риван** (Etude par diffraction électronique de l'oxydation superficielle des cristaux de carbure de silicium. Michel Pierre, Riwan Richard), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 10, 1542—1544 (франц.)

При электронографич. исследовании на отражение кристаллов SiC обнаружено наличие аморфного слоя. Протравленные расплавленной смесью Na_2CO_3 и $NaNO_3$ кристаллы нагревались на воздухе до 1150°. При исследовании на отражение они давали лишь картину диффузного рассеяния. После легкой обработки поверхности HF обнаружена поликристаллич. картина кристобалита, образующегося в этих условиях в виде тонкой пленки при окислении SiC. Б. Звягин

69876. **Электронномикроскопическое исследование кристаллической структуры природного индиго. Иноуэ, Табата** (Inoue Masatoshi, Tabata Yukihiro), Kōgē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 6, 700—703 (японск.)

69877. **Исследование металлов, подвергнутых механическим деформациям, в фотоэмиссионном электронном микроскопе. Гутт, Гийо, Арналь** (Examen au microscope à photoémission de métaux soumis à une contrainte mécanique. Goutte Robert, Guillaud Clément, Arnal Robert), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 25, 2026—2028 (франц.)

См. РЖФиз, 1957, 23216.

69878. **Автоэлектронная эмиссия с кремния. Д'Асаро** (Field emission from silicon. D'Asaro L. A.), J. Appl. Phys., 1958, **29**, № 1, 33—34 (англ.)

Исследована поверхностная структура Si-монокристалла *p*-типа (содержащего примеси B) при помощи автоэмиссионного проектора Мюллера. Получены и проиндицированы эмиссионные картины при различных температурных режимах. Результаты согласуются с известными кристаллографич. данными о структуре Si. В. Горьков

69879. **Вклад поляризации остова в энергию сцепления атомов щелочных металлов. Каллавей** (Contribution of core polarization to the cohesive energies of the alkali metals. Callaway Joseph), Phys. Rev., 1957, **106**, № 5, 868—874 (англ.)

Исследуется поляризация остова атома щел. метал-

ла, обусловленная наличием валентного электрона и приводящая к действию на этот электрон дополнительного «потенциала поляризации» V_p. Поляризация остова валентным электроном учитывается как возмущение в ур-ниях самосогласованного поля Хартри — Фока для электронов остова. Автор пренебрегает интегралами кулоновской и обменной энергии, входящими в выражения теории возмущений, разлагает обратную величину расстояния от внутреннего до валентного электрона в ряд и ограничивается квадрупольными членами, а также допускает, что внутренние электроны всегда находятся ближе к ядру, чем валентный электрон. С учетом этих приближений автор находит выражение для V_p и проводит расчеты для Li, Na и K. Приведены значения V_p для этих атомов, для расстояний от ядра в пределах от нуля до 7,0 ат. ед. Добавку к энергии сцепления атомов щел. металлов, обусловленную потенциалом V_p, автор находит в 1-м приближении теории возмущения при помощи функций Хартри — Фока для валентного электрона. Для Li, Na и K она равна соответственно 2,34, 2,24 и 8,66 *ккал/моль*, составляя в последнем случае 37% от полного наблюдаемого значения энергии. Подробно анализируется допустимость сделанных приближений. Г. Зайцев

69880. **К вопросу о механизме связи и проводимости в окислах железа типа шпинели. Фрёлих** (Zur Frage des Bindungs- und Leitungsmechanismus der Spinelltyp-Eisenoxyde. Frölich Friedrich), Abhandl. Geomagnet. Inst. und Observ. Potsdam-Niemegk, 1956, № 19, 27—42 (нем.)

См. РЖФиз, 1957, 9550.

69881. **Электронные энергетические зоны в цезии. Каллавей, Хас** (Electron energy bands in cesium. Callaway Joseph. Haase Ernst L.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 2, 217—221 (англ.)

Произведен расчет электронных энергетич. уровней в Cs. Предполагается, что потенциал внутри элементарной ячейки одинаков для всех электронных состояний. При исследовании дна нижней зоны используется метод ячеек. Определены энергия наинизшего состояния валентного электрона и его эффективная масса. На основе простой модели рассчитана энергия сцепления. При изучении более высоких уровней применен метод ортогонализованных плоских волн (ОПВ); для этого специально определяются волновые функции электронов, входящих в остов решетки, соответствующие выбранному потенциалу. Подсчитаны энергии 24 состояний в четырех точках симметрии зоны Бриллюэна. Как показывает расчет, электронные зоны Cs уже зон Na. Величина расщепления *d*-уровней на дважды и трижды вырожденные уровни в центре зоны Cs значительно больше, чем в Na. Относительный порядок уровней в *p*- и *s*-зонах соответствует порядку уровней в этих зонах в Na. Порядок уровней в точках симметрии зон *p*, *d* и *s* не зависит от потенциала решетки и определяется квадратом волнового вектора низшей ОПВ, входящей в разложение волновой функции. Э. Нагаев

69882. **Структура энергетических полос в германии и кремнии *p*-типа. Кейн** (Energy band structure in *p*-type germanium and silicon. Kane E. O.), Phys. and Chem. Solids, 1956, 1, № 1—2, 82—99 (англ.)

Вычислен энергетич. спектр для трех валентных полос в Ge и Si *p*-типа. В гамильтониане учитывается спин-орбитальное взаимодействие, при расчетах используется метод возмущений и особый прием приведения гамильтониана к диагональному виду с помощью специально вводимых матриц. Обсуждается вопрос о степени точности результатов, полученных во 2-м приближении. Указывается, что высшие приближения могут быть существенными для Ge, но не для Si. Далее вычисляются матричные элементы, соответствующие оптич. переходам между полосами, а затем определяются вероятности оптич. переходов. При этом предполагается, что имеет место сферич. энергетич. полоса и применима статистика Больцмана. Результаты вычислений сравниваются с опытом. Е. А.

69883. **Ионы Eu^{2+} и Eu^{3+} в окислах и сульфидах щелочноземельных металлов. Брауэр** (Über Eu-Ionen in Erdalkalioxyden und -sulfiden. Brauer Peter), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 3, 233—240 (нем.)

Путем более точных вычислений с учетом поляризации и деформации решетки подтвержден полученный ранее результат (Z. Naturforsch., 1951, **6a**, 652), что энергия ионизации иона Eu^{2+} в решетке окислов меньше, чем в решетке сульфидов. Для потенциала ионизации $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$ найдено значение $\sim 32,5$ *эв*. При этом в окислах устойчив ион Eu^{3+}, а в сульфидах — ион Eu^{2+}. Результаты расчета деформации решетки указывают на возможность вхождения в решетку кристалла — хозяина примесных ионов, не образующих смешанных кристаллов с основной решеткой. А. Хейнман

69884. **Потенциальная энергия и упругость кристаллической среды. Лаваль** (L'énergie potentielle et l'élasticité dumilieu cristallin. Laval J.), Bull. Soc. franç. minéral et cristallogr., 1957, **80**, № 1—3, 18—31 (франц.)

Обсуждаются следствия того, что потенциальная энергия кристалла не равна сумме парных взаимодействий, а содержит члены, соответствующие взаимодействию 3, 4 и т. д. атомов. Наличие этих членов приводит к расхождению между атомной и классич. теориями упругости. К. Толпыго

69885. **Опыт химической трактовки энергетических уровней твердых тел. Руппель, Роз, Герритсен** (Versuch einer chemischen Deutung der Energieniveaux in Festkörpern. Ruppel W., Rose A., Gerritsen H. J.), Helv. phys. acta, 1957, **30**, № 4, 238—241 (нем.)

Дается 2 способа приближенного определения расстояний между энергетич. полосами в твердых телах. Эксперим. определенная ширина запрещенных зон для многих твердых тел расположена между значениями теплот образования и их удвоенными величинами. Это справедливо для ионных и ковалентных соединений с различными валентностями. Для ионных соединений применим и 2-й способ, при котором расстояния между энергетич. полосами определяются на основе энергии ионизации, сродства к электрону и теплоты гидратации. Е. Гладышевский

69886. **К вопросу о форме потенциальной кривой водородной связи в некоторых кристаллах. Лазарев А. Н.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 3, 322—328

Для выяснения того, образует ли потенциальная кривая водородной связи двойную симметричную потенциальную яму и имеет ли место расщепление колебательных уровней, соответствующих колебаниям вдоль направления туннельного эффекта, изучены ИК-спектры поглощения KH_2PO_4 и гипса в области частот вал. кол. OH. В спектре KH_2PO_4 наблюдаются 2 размытые полосы 2825 и 2445 $см^{-1}$ и более узкая полоса поглощения адсорбированной воды. Анализ полученных данных, по мнению автора, указывает, что расщепление полосы вызвано туннельным эффектом. Интерпретация частот колебаний OH в спектре гипса требует дальнейшего изучения. К. Ребане

69887. **Модель диффузии в металлических растворах, основанная на понятии упругости. Суэйлин** (A model for solute diffusion in metals based on

elasticity concepts. Swalin R. A.), Acta metallurgica, 1957, 5, № 8, 443—448 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассматривается механизм диффузии атомов растворенного компонента (РК) в куб. гранецентрированных решетках металлов р-рителя (Р) путем движения вакансий. Энергия активации (E) диффузии слагается из энергии образования вакансий в решетке Р и энергии перехода диффундирующего атома РК через междуузлие. Последняя рассматривается как сумма энергии упругого смещения атомов Р, окружающих междуузлие, и упругой деформации диффундирующего атома РК. Теоретически определена зависимость E от упругих постоянных металлов. Теория находится в удовлетворительном согласии с опытом. В. Жарков

69888. **Образование полостей в диффузионных парах Ag—Au. Резник, Сигл** (Void formation in silver-gold diffusion couples. Resnick F., Seigle L. L.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 4, 513 (англ.)

В диффузионной зоне пáры Ag — Au обнаружено образование полостей необычной удлиненной формы, связанных между собой каналом, идущим вдоль границ зерен в направлении, перпендикулярном к направлению диффузии. Микроструктурным анализом установлено наличие в каналах 2-й фазы. После тщательного удаления из Ag примеси кислорода поры приобретают более сферич. форму, и 2-я фаза исчезает. Сделан вывод, что фаза Ag_2O выпадает в результате разбавления Ag, содержащего кислород, золотом и что частицы Ag_2O служат центром конденсации вакантных узлов, которые образуют поры, по своей форме соответствующие частицам Ag_2O. А. Хейнман

69889. **Энергия активации для миграции пары вакансий в кристаллах галогенидов серебра. Сумита** (Activation energy of pair vacancy migration in silver halide crystal. Sumita M.), Дэнки цусин дайгаку гакухо, Repts Univ. Electro-Communs, 1956, № 8, 173—183 (англ.)

Приводится расчет энергии, необходимой для перехода отрицательного иона из узла решетки в перевальную точку, соседнюю с вакантным местом. Расчет проведен для моделей жесткой решетки и решетки, деформированной из-за наличия пары вакансий и из-за промежуточного положения движущегося иона. Результирующая энергия активации получается 0,244 *эв* для AgCl и 0,175 *эв* для AgBr, что близко к эксперим. значению 0,26 *эв* для AgCl. Для AgBr эта энергия несколько превосходит энергию активации диффузии междуузельных ионов Ag (0,14 *эв*) и существенно меньше энергии диффузии ионной вакансии (0,35 *эв*). Это объясняет, почему пара вакансий диффундирует хуже, чем междуузельный ион серебра, лучше, чем Ag-вакансия и значительно лучше, чем анионная вакансия. К. Толпыго

69890. **Диффузия фтора в твердом серебре. Мейеринг** (Diffusion du fluor dans l'argent solide. Meijering J. L.), Rev. métallurgie, 1957, 54, № 7, 520—523 (франц.)

Для определения диффузии F в твердом Ag сплавы Ag, содержащие ~1 ат.% Mg, нагревали в течение 3—6 час. в расплавленном AgF при 700—800°. Образовавшийся MgF_2 удаляли кипящей водой и образец подвергали металлографич. исследованию. Найдено, что проникновение F в толщу образца совершается не по поверхностям раздела между зернами, а путем диффузии через решетку Ag. Этот процесс при 700° совершается медленнее, чем при 800°. Обнаружены 2 зоны внутреннего фторирования: наружная, представляющая собой, по мнению автора, двойной фторид $AgMgFe_3$ или Ag_2MgF_4, и внутренняя, состоящая из MgF_2. Подобное же деление на 2 зоны обнаружено при 700° со сплавами Ag, содержащими вместо Mg другие металлы — Cd, Cu, Mn, Zn, и не обнаружено со сплавом Ag — Al. В случае сплавов Ag с Mg, Al, Mn или Zn внутренняя часть зоны фторидов не видна микроскопически и ее можно обнаружить по различиям в микротвердости. В. Вассерберг

69891. **Самодиффузия ионов в монокристаллах галогенидов калия и хлоридов щелочных металлов. Лоран, Бенар** (Autodiffusion des ions dans les cristaux uniques des halogénures de potassium et des chlorures alcalins. Laurent Jean-François, Bénard Jacques), Phys. and Chem., Solids, 1957, 3, № 1—2, 7—19 (франц.; рез. англ.)

Методом послойного определения радиоактивности найдена температурная зависимость диффузионных постоянных D_0 и E в ур-нии $D = D_0\exp(-E/RT)$ для самодиффузии катиона и аниона в монокристаллах всех галогенидов K, а также хлоридов K, Na, Rb и Cs до т-р, близких к т-рам плавления. Для всех солей, кроме CsCl, при всех т-рах D катиона больше D аниона. При уменьшении т-ры отношение D катиона : D аниона быстро возрастает. Для всех солей E катиона меньше E аниона. В обоих рядах солей увеличение ионного радиуса вызывает уменьшение E для обоих ионов. Полиморфное превращение CsCl из объемноцентрированной кубич. решетки в гранецентрированную кубическую решетку сопровождается почти 10-кратным уменьшением D_{Cs^+} и D_{Cl^-} и почти 2-кратным увеличением E_{Cs^+} и E_{Cl^-}. Т-ра превращения, определенная по скачку диффузионных постоянных (466 ± 3°), хорошо согласуется с другими данными. Сумма E катиона + E аниона для обоих рядов солей линейно возрастает с т-рой плавления соли, а для ряда галогенидов K, кроме того, линейно возрастает с пределом текучести, определенным как миним. давление, необходимое для получения предельной плотности спрессованного порошка соли. А. Хейнман

69892. **Диффузия углерода в кристаллы естественного графита. Кантер** (Diffusion of carbon atoms in natural graphite crystals. Kanter Manuel A.), Phys. Rev., 1957, 107, № 3, 655—663 (англ.)

69893. **Образование дислокаций под действием термического напряжения, Пеннинг** (Het ontstaan van dislocaties door thermische spanningen. Penning P.), Philips techn. tijdschr., 1957, 19, № 12, 375—382 (гол.)

69894. **Микрофрактографический метод исследования выделений на границах зерен. Анри, Плато** (Examen et identification de precipités integranulaires au microscope électronique, par microfractographie. Henry Guy, Plateau Jean), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 11, 1473—1475 (франц.)

См. РЖФиз, 1958, 961.

69895. **Влияние облучения на спектр близкого инфракрасного поглощения в α-кварце. Митчелл, Ригден** (The effects of radiation on the near infrared absorption spectrum of α-quartz. Mitchell E. W. J., Rigden J. D.), Philos. Mag., 1957, 2, № 20, 941—956 (англ.)

В α-кварце в окрестности $\lambda = 3\mu$ обнаружено примерно 5 полос поглощения: α, β, γ, δ, ε. Соотношение интенсивностей в этих полосах различно для различных кристаллов. Эти полосы не изменяются в результате облучения УФ-светом и уничтожаются под действием рентгеновских лучей или обстрела быстрыми электронами (2 *Мэв*). Облучение нейтронами также приводит к ослаблению полос α—ε, но, кроме того, появляется новая χ-полоса при 2,79 μ. Показано, что исследованные полосы связаны с дефектами кристаллич. решетки. К. Толпыго

69896. **Оптические свойства твердых тел. II. Розенсток** (On the optical properties of solids. II. Ro-

senstock Herbert B.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1194—1201 (англ.)

В предыдущей работе автора (сообщение I, РЖХим, 1956, 60903) показано, что отказ от применения условий цикличности в теории решеточных колебаний и замена их точными граничными условиями приводит к важным особенностям в оптич. свойствах (дополнительные пики ИК-поглощения и т. п.). В настоящей работе поглощение света кристаллом, связанное с возбуждением колебаний ионной решетки, рассматривают в приближении, при котором все ионы считают заряженными материальными точками. Получены общие ф-лы для формы кривой поглощения света кристаллами конечных размеров. Эти ф-лы применены к анализу простейших моделей (одно-, двух- и трехмерной). Показано, что наряду с основным пиком поглощения, соответствующим предельной частоте, при корректном учете граничных условий возникают дополнительные пики, отвечающие крит. точкам на энергетич. поверхностях в k-пространстве. Рассмотрена зависимость интенсивности основного и дополнительных пиков от размеров кристалла; отмечается, что интенсивность дополнительных пиков вполне достаточна для того, чтобы их можно было обнаружить экспериментально. Обсуждается также связь рассмотренных эффектов с влиянием примесей на оптич. свойства. Э. Рашба

69897. **К вопросу об измерении показателя преломления кристаллических тел. Нечай Ф. Т.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 1, 165—169 (рез. англ.)

С помощью рефрактометра Аббе автор измеряет показатель преломления *n* кристаллич. пластинок, либо смачивая кристаллик жидкостью, создающей оптич. контакт, либо (для хрупких в-в) кристаллизуя жидкость между плотно прижатыми призмами. Для ряда органич. в-в измерена зависимость *n* от т-ры вблизи т-ры плавления. А. Хейнман

69898. **Поглощение света в селене вблизи края полосы поглощения. Чойк, Патрик** (Absorption of light in Se near the band edge. Choyke W. J., Patrick Lyle), Phys. Rev., 1957, 108, № 1, 25—28 (англ.)

Методом фото-э.д.с. в гексагон. Se определено относительное поглощение фотонов с энергией 1,6—2,0 *эв* в области т-р 80—440° K. Э. Заварицкая

69899. **Люминесценция кристаллофосфоров при возбуждении ионами. Носенко Б. М., Струков Н. А., Ягудаев М. Д.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 4, 351—355

Исследована люминесценция виллемита и, менее полно, ZnS-Ag, ZnCdS-Cu, $CaSO_4$-Mn, $CaMgSi_2O_6$-Ti, сублимат-фосфóров KJ-Tl, NaJ-Tl, $CdBr_2$-(Mn, Pb), CdJ_2-(Mn, Pb) при возбуждении ионами щел. металлов с энергией 0,5—6 *кэв*. Спектр свечения одинаков при коно- и катодовозбуждении и не изменяется при старении под действием ионов. Яркость свечения пропорциональна плотности ионного тока и энергии ионов, выход свечения падает с ростом радиуса иона. Скорость старения не зависит от природы ионов и возрастает с их энергией. Скорость разрушения максимальна у ZnS-Ag и ZnCdS-Cu и минимальна у щелочногалоидных сублиматов. Ионы Na, K, и Cs вызывают необратимое старение, ионы Li — частично обратимое (за несколько суток восстанавливается 30—40% яркости). Предложен метод определения глубины действия ионов на кристалл, основанный на определении толщины поверхностного нелюминесцирующего слоя облученных фосфоров. Эта глубина равна 52 ± 9 A для Li^+ и ~16 A для Na, K и Cs при 6 *кэв*. Рассмотрен механизм взаимодействия ионов с кристаллом. А. Хейнман

69900. **Люминесценция йодистого калия. Тигарден** (Luminescence of potassium iodide. Teegarden K. J.), Phys. Rev., 1957, 105, № 4, 1222—1227 (англ.)

Монокристаллы KJ, охлажденные до —160°, люминесцируют с квантовым выходом 0,5—1 при освещении их в области первой основной полосы поглощения. Изучены спектры возбуждения и испускания этой люминесценции. Результаты опытов показывают, что при указанных условиях люминесцирует чистый KJ и что его люминесценция изменяется в присутствии примесей или дефектов решетки. Резюме автора

69901. **Узкие полосы люминесценции фосфора NaBr—CuBr. Иванова Н. И., Швист П.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 4, 399—400

Порошок, полученный из расплава NaBr — CuBr, после нескольких часов пребывания на воздухе дает новую полосу люминесценции при 421 *мμ* (наряду с известными полосами при 365 и 438 *мμ*), возбуждаемую λ 360 *мμ*. Эта же полоса наблюдается у фосфоров NaBr-Cu, полученных при 10-минутном прогреве смесей NaBr с 0,03—3 мол.% CuBr при 50—100° (для появления типичной полосы при 365 *мμ* необходим прогрев при 200—250°). При —180° полоса при 421 *мμ* расщепляется на 2 узкие полосы при 4158 и 4184 A, по положению близкие к полосам дублета чистого CuBr при —180°, но значительно более интенсивные. В ряду NaBr — CuCl, NaBr — CuBr, NaBr — CuJ положение узких полос при —180° слабо зависит от аниона соли Cu. Сделан вывод, что центры свечения, дающие узкие полосы, не встроены в решетку кристаллов NaBr или CuBr, а расположены на их поверхности и слабо взаимодействуют с кристаллом. А. Хейнман

69902. **Захват электронов в электролюминесцирующих ZnS-фосфорах. Хаке** (Trapping action in electroluminescent zinc phosphors. Haake C. H.), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 10, 881—887 (англ.)

Для электролюминесцирующих ZnS фосфоров исследованы температурная и частотная зависимости усредненной по времени яркости электролюминесценции и волн яркости, а также начальное разгорание электролюминесценции. Результаты показывают, что центры захвата электронов играют гораздо более важную роль в электролюминесцирующих фосфорах, чем в обычных фотолюминофорах. Резюме автора

69903. **Сенсибилизированная висмутом люминесценция марганца и самария в CaS-фосфорах. Сионоя, Эра** (Sensitization by bismuth of the luminescence of manganese and samarium in calcium sulfide phosphors. Shionoya Shigeo, Era Koh), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 5, 518—524 (англ.)

Исследованы спектры отражения, возбуждения и излучения, а также выход люминесценции фосфоров CaS-(Mn, Bi), CaS-(Sm, Bi) и CaS-(Mn, Sm, Bi) с различными кол-вами активатора (Mn, Sm) и сенсибилизатора (Bi). Установлено, что свечение Mn сенсибилизируется эффективнее, чем свечение Sm, но Mn одновременно является тушителем. Резонансный перенос энергии доминирует над фотоэлектронным переносом. Спектр поглощения Bi сильно перекрывается со спектром его излучения, обусловливая возможность резонансного переноса по цепи Bi → Bi···→ Bi → Mn. При низких конц-иях активатора такие цепи сильно уменьшают вероятность возбуждения последнего, так как возрастает вероятность свечения Bi. При высоких конц-иях активатора преобладает прямой перенос энергии от Bi к Mn (или Sm). В CaS-(Mn, Sm, Bi) взаимодействие Mn и Sm незначительно. А. Хейнман

69904. **Исследование фосфатных фосфоров. II, III. Такаги, Накано** (Takagi Katsuki, Nakano Eiichi), Сидзуока дайгаку когакубу кэнкю, хококу, Repts Fac. Engng Shizuoka Univ., 1956, № 7, 48—52; 53—56 (японск.; рез. англ.)

II. Исследованы спектры катодолюминесценции простых и смешанных пирофосфатов Zn, Sr, Cd, Mg, Ca и Ba, активированных 0,05—2% Mn. Спектры излучения простых фосфоров состоят из двух и более полос, которые смещаются в сторону длинных волн с ростом конц-ии Mn. Спектры излучения двойных пирофосфатов сильно зависят от соотношения конц-ий исходных простых солей и не складываются аддитивно из спектров последних.

III. Пирофосфаты, активированные Mn, слабо люминесцируют при возбуждении λ 254 *мμ*. Двухактиваторные пирофосфаты, содержащие Mn и Pb, Mn и Th, Mn и Ce, Pb и Th, светятся значительно ярче, чем соответствующие одноактиваторные. Наибольшим выходом свечения обладают $Cd_2P_2O_7$-(Mn, Pb) (розовое свечение) и $Cd_2P_2O_7$-(Pb, Th) (белое свечение). Получен фосфор на основе $Zn_2P_2O_7$ с красным свечением. Сообщение I см. Нихон кагаку дзасси, 1949, **70**, 366.

Из резюме авторов

69905. **О фосфорах на основе $CaSO_4$. Носенко Б. М., Ревзин Л. С., Ясколко В. Я.**, Оптика и спектроскопия, 1957, **3**, № 4, 345—350

Чистый $CaSO_4$ (I) не люминесцирует. I, активированный металлами (0,1—10 мол.%) Co, Fe, Mg, Tl, Ag, Pb, Zn, Ni и Mn, позволяет получить свечение в любом участке видимого спектра. Все фосфоры на основе I запасают светосумму *S* при катодо-, рентгено-, β- и γ-возбуждении и высвечивают ее при нагревании. Методом термовысвечивания найдено, что *S*, запасаемая $CaSO_4$-Mn (II) при β-возбуждении, не меньше, чем при фотовозбуждении, и равна или больше *S* для $CdSO_4$-(Mn, Pb) при фотовозбуждении. Бимолекулярный механизм послесвечения II при β- и γ-возбуждении установлен по нескольким критериям путем исследования кривых термовысвечивания и кривых разгорания и затухания. Глубина уровней захвата, определенная тремя способами, равна 0,73—0,86 *эв*. Исследованы условия применения II для дозиметрии радиоактивных излучений.

А. Хейнман

69906. **Влияние окружения активатора на спектр излучения фосфора. Фонда** (Influence of activator environment on the spectral emission of phosphors. Fonda Gorton R.), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 10, 877—880 (англ.)

Сопоставлены положения максимумов излучения и значения радиусов ионов, входящих в состав фосфоров: $M_I M_{II} F_3$ (M_I — K, Rb, Cs, а M_{II} — Mg, Zn, Cd, Ca); самоактивированного MVO_3 (M — Na, K, Rb, Cs); M_2SiO_4-Mn (M — Zn, Mg); $MSiO_3$-Mn (где M — Ca, Cd, Mn); тройных силикатов и фосфатов, активированных Ce, Mn, Sn; германатов, силикатов, арсенатов, фосфатов и галофосфатов Zn и Ca, активированных Mn; фторидов и сульфидов щел.-зем. металлов, активированных Eu и Mn. Показано, что уменьшение радиусов ионов, окружающих ион активатора, приводящее к увеличению напряженности поля, вызывает смещение максимума излучения в сторону длинных волн. В случае галогенидов и сульфидов щел. металлов наблюдается обратная зависимость от радиусов ионов, что приписано увеличению поляризуемости (и поэтому перекрыванию электронных орбит анионов и катионов) с увеличением ионных радиусов.

А. Хейнман

69907. **Сенсибилизация эффекта электроусиления фосфоров примесями золота. Детрио** (Sensibilisation, par des traces d'or, des produits à effet électrorenforçateur. Destriau Georges), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 22, 1913—1916 (франц.)

Обнаружено, что при добавлении Au (конц-ия 10^{-6}—$5 \cdot 10^{-6}$ вес.%) в качестве соактиватора к фосфорам (ZnS · CdS)-Mn наблюдается значительное увеличение коэф. усиления $\varrho = L_2/L_1$, (L_2 — яркость свечения, возбуждаемая одновременным действием электрич. поля и рентгеновских лучей, а L_1 — яркость, возбуждаемая только рентгеновскими лучами). Максим. ϱ достигается при равных весовых конц-иях ZnS и CdS.

А. Хейнман

69908. **Влияние SiO_2 на затухание фосфоров, активированных двухвалентным марганцем. Мидзуно, Камия** (Mizuno Hideo, Kamiya Shigeru), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 8, 984—986 (японск.)

69909. **Дальнейшее исследование затухания фосфоресценции твердых растворов. Фронцковяк** (Further investigations on the decay of phosphorescence of rigid solutions. Frąckowiak M.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, cl. 3, **5**, № 8, 809—812 (англ.; рез. русск.)

Исследована зависимость кривых затухания фосфоресценции желтого акридинового и оранжевого акридинового красителей с желатиновым основанием от конц-ии красителя. Эксперим. кривые сравнивают с теоретич. кривыми, найденными Яблонским (см. РЖХим, 1956, 64544). Определен объем активной сферы упрощенного люминесцирующего центра *v*. Показано, что *v* не зависит в исследованных условиях от конц-ии люминесцирующих частиц. Это показывает, что упрощенный люминесцирующий центр, принятый для описания и интерпретации наблюдаемых свойств затухания фосфоресценции изотропных твердых р-ров, является достаточным приближением.

Из резюме автора

69910. **О природе центров свечения в фосфорах NaCl—Ag и NaCl—Cu. Кац М. Л., Григорьева Н. А., Мироненко Л. А., Снигирев Б. Н.**, Уч. зап. Саратовск. ун-т, 1956, **44**, 115—129

Исследованы спектры поглощения и термовысвечивание рентгенизованных монокристаллич. фосфоров NaCl-Ag (I) и NaCl-Cu (II), содержащих различные кол-ва активаторов. Полоса поглощения при 275 *мμ* в спектре рентгенизованного I приписана *A*-центрам, состоящим из *F*-центра и ближайшего соседнего иона Ag^+. Полоса поглощения при 340 *мμ* приписана либо *A'*-центрам, т. е. *A*-центрам, захватившим еще один электрон, либо атомам Ag, не находящимся в соседстве с вакантными галоидными узлами. Освещение в полосах 275 *мμ* и 340 *мμ* возбуждает соответственно зеленую (~530 *мμ*) и оранжевую флуоресценцию (~ 630 *мμ*). В фосфо́ре I обнаружено несколько групп локальных уровней захвата электронов: мелкие уровни фосфоресценции, более глубокие уровни термолюминесценции и наиболее глубокие активаторные уровни. Активатор не только создает собственные уровни захвата, но и смещает локальные уровни дефектов решетки основного кристалла. При рентгенизации медленнее всего заполняются активаторные уровни. Для II получены аналогичные результаты.

А. Хейнман

69911. **Центры окраски в облученных алмазах. I. Коулсон, Кирсли** (Colour centres in irradiated diamonds. I. Coulson C. A., Kearsley Mary J.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A241**, № 1227, 433—454 (англ.)

На основании эксперим. данных сделан вывод, что характерная для облученных алмазов всех типов при всех видах облучения главная полоса поглощения между 1,65 и 2,4 *эв* с резким пиком при 1,678 *эв* обусловлена переходами электронов в дефектах типа изолированных вакантных узлов, междуузельных атомов и комплексов между ними. Методом мол. орбит вычислены энергетич. уровни электронов изолированного вакантного узла в совершенной решетке алмаза. Для этого введено понятие «дефектной молекулы», состоящей из вакантного C-узла в тетраэдрич. окружении четырех ближайших атомов C. Предполагается,

что электронные свойства дефектной молекулы определяются этими четырьмя неспаренными электронами, не покидающими вакантный узел; показано, что влиянием обмена и поляризации другими электронными облаками можно пренебречь. Эти 4 неспаренных электрона находятся в тетраэдрич. электрич. поле соседних атомов С; влияние поля остальной решетки значительно слабее. Расчет показывает, что главная полоса поглощения обусловлена электронными переходами с симметрией $^1E \rightarrow {}^1T_2$, разрешенными по спину и орбитальному моменту, в непосредственной близости к нейтр. (неионизованному) вакантному узлу. Взаимодействие с колебаниями решетки приводит к расширению полосы поглощения. А. Хейнман

69912. **Инфракрасное поглощение кислорода в кремнии. Хростовский, Кайзер** (Infrared absorption of oxygen in silicon. Hrostowski H. J., Kaiser R. A.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 4, 966—972 (англ.)

Исследуются ИК-спектры поглощения Si при т-рах 4,2—297° К. Получены полосы поглощения, зависящие от конц-ии кислорода в Si. Обнаружено изотопич. смещение полос при замене O^{16} на O^{18}. На основании полученных результатов делается заключение, что междуузельный атом O образует с двумя атомами Si нелинейные структуры Si — O — Si. Обнаружено влияние условий выращивания кристаллов на конц-ию кислорода. Г. Неуймин

69913. **Инфракрасная люминесценция йода. Франкс** (The infra-red luminescence of iodine. Franks J.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 9, 892—895 (англ.)

Исследованы спектры возбуждения и излучения кристаллов J_2, выращенных из расплава, и пленок J_2, нанесенных испарением в вакууме на стекло. Максимумы полос возбуждения и излучения лежат, соответственно при 1,83 и 0,86 *эв*. Положение максимумов и полуширина полос возбуждения и излучения не зависят от т-ры в интервале от —70 до —180°. Квантовый выход люминесценции быстро падает с ростом т-ры, приближаясь к 0 при —50°. В спектре поглощения имеется пик при 1,12 μ, не связанный с возбуждением свечения. На основании этих данных построены конфигурационные кривые основного и возбужденного состояний кристаллич. J_2 и сравнены с имеющимися данными для молекул J_2 в пара́х. Возбужденное состояние, обусловливающее ИК-излучение, соответствует 2-му возбужденному уровню J_2 в пара́х, а уровень, обусловливающий поглощение при 1,12 μ,— первому возбужденному уровню. А. Хейнман

69914. **Порядок — беспорядок и ИК-поглощение. II. Положение и интенсивность некоторых полос поглощения полевых шпатов. Структура ортоклаза и адуляра. Хафнер, Лавес** (Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption. II. Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen von Feldspäten. Zur Struktur von Orthoklas und Adular. Hafner St., Laves F.), Kristallogr., 1957, **109**, № 3, 204—225 (нем.; рез. англ.)

Исследована зависимость положения и интенсивности полос поглощения в спектрах полевых шпатов в области 7—25 μ от структуры и хим. состава. Для интерпретации результатов теоретически рассмотрены возможные типы разупорядоченных состояний, и проведено различение между состояниями, устойчивыми в равновесных условиях, и состояниями, неустойчивыми при любых условиях. Сравнение ИК-полос поглощения микроклина и обычных ортоклазов и адуляров показывает, что последние 2 минерала можно рассматривать как члены непрерывного ряда, по своей структуре лежащие между микроклином и санидином, но вследствие субмикроскопич. двойникования обладающие оптич. свойствами монокл. кристаллов. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 43830. Резюме авторов

69915. **Исследование инфракрасных спектров поглощения различных кристаллов нитратов в рамках одноячеечной модели. Хефеле** (Analyse von ultraroten Absorptionsspektren verschiedener Nitrat-Kristalle im Rahmen des Einzellen-Modells. Häfele H. G.), Z. Phys., 1957, **148**, № 2, 262—280 (нем.)

Для исследования влияния кристаллич. поля на поведение молекул в решетке изучены ИК-спектры монокристаллич. образцов $Pr_2Zn_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ и $NaNO_3$ в поляризованном свете и спектры поликристаллич. пленок $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в области 1—15 μ при комнатной т-ре и при —165°. Полученные результаты, по мнению автора, удовлетворительно интерпретируются с помощью теории групп в предположении о связи между колебаниями молекул одной элементарной ячейки. Однако такая модель, как отмечает автор, не позволяет объяснить все наблюдаемые в спектрах детали. А. Шултин

69916. **Спектры поглощения и испускания кристаллов ZnS и CdS и их систематизация в водородоподобные термы. Брозер, Брозер-Варминский** (Absorptions- und Emissionsspektren von ZnS- und CdS-Kristallen und ihre Einordnung in wasserstoffähnliche Termsysteme. Broser I., Broser-Warminsky R.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 1, 209—220 (нем.)

При различных т-рах подробно исследованы оптич. и электрич. свойства отдельных синтетич. монокристаллов ZnS и CdS. Наряду со спектрами поглощения и испускания сняты спектры возбуждения, тушения и высвечивания и по возможности параллельно измерены люминесценция и фотопроводимость исследованных в-в. Значительную часть наблюденных полос удается систематизировать при допущении, что процессы поглощения и испускания локализуются преимущественно в дефектах. Для кристаллов, активированных Cu, получаются при этом водородоподобные системы термов внутри «запрещенных» зон зонной модели, причем переходам между отдельными уровнями энергии соответствуют экспериментально найденные максимумы полос. Резюме авторов

69917. **Влияние тепловых колебаний атомов на электронный энергетический спектр металлов и сплавов. Боровский И. Б., Ронами Г. Н.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 10, 1397—1400

L_{III}-спектры поглощения Pb в металлич. Pb и в сплавах Pb-Sn с содержанием Sn 0,2—10% исследованы на спектрографе типа Кошуа при дисперсии 4 X/*мм*. Обнаружено постепенное исчезновение кронигговской тонкой структуры и тонкой структуры основного края поглощения Pb с повышением т-ры образца до 300°. При малых содержаниях Sn ($\leqslant 1\%$) структура спектров поглощения Pb сказывается более устойчивой к повышению т-ры (по сравнению со структурой спектров поглощения чистого Pb и сплава Pb-Sn с содержанием Sn 10%), что согласуется с развитой ранее теорией «атомных блоков». Р. Баринский

69918. **Рентгеновский *K*-край поглощения алюминия в металле и окисле. Рудстрём** (The *K* X-ray absorption edge of aluminum in metal and oxide. Rudström Lars), Arkiv fys., 1957, **12**, № 3, 287—294 (англ.)

Изучены *K*-спектры поглощения Al в металле и Al_2O_3. *K*-край поглощения технич. Al сдвинут на 0,46X в коротковолновую сторону по сравнению с *K*-краем спектрально чистого Al, что обусловлено, по мнению автора, присутствием в технич. Al небольших примесей Al_2O_3. Сравнение с эмиссионными K_β-линиями Al в металле и Al_2O_3 показывает, что зона разрыва в Al_2O_3 достигает величины 10,6 *эв*. Р. Баринский

69919. **K-края поглощения Ni в окислах никеля. Хансон, Миллиган** (The Ni K absorption edges of oxides nickel. Hanson H. P., Milligan W. O.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 8, 1144—1145 (англ.)
См. РЖФиз, 1957, 10565.

69920. **Устранение эффекта наложения высоких порядков отражения в рентгеновских спектрах поглощения. Нурдфош, Рудстрём, Сандстрём** (Elimination of overlapping orders in X-ray absorption spectra. Nordfors Bertil, Rudström Lars, Sandström Arne Eld), Arkiv fys., 1957, 12, № 3, 259—262 (англ.)
Описан метод, позволяющий с помощью нескольких фильтров с известным коэф. поглощения исследовать длинноволновые рентгеновские спектры поглощения при напряжениях, в 2—3 раза превышающих напряжение возбуждения соответствующего начального уровня перехода электронов. Р. Баринский

69921. **Рентгеноспектральные исследования твердых растворов. Боровский И. Б., Гуров К. П., Дицман С. А., Батырев В. А., Лобанова Н. Д.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 10, 1401—1411
Исследованы K-спектры поглощения и эмиссионные линии K-серии Cr, а также L_{III}-спектры поглощения и эмиссионные линии L-серии Mo в металлах, хим. соединениях и сплавах системы Cr — Mo. Полученные эксперим. данные позволили развить модельные представления, согласно которым в разб. твердых р-рах переходных элементов вблизи атомов примесей с избыточным отрицательным зарядом образуются «атомные блоки» с радиусом действия 10^{-7} *см*. В пределах этих блоков возникают дополнительные силы взаимодействия. Получена ф-ла (в приближении «жесткой полосы») для величины индуцированного заряда, приходящегося на один атомный остов металла. Р. Баринский

69922. **Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения кристаллического и аморфного германия. Сираива, Исимура, Савада** (Fine structures of X-ray absorption spectra of crystalline and amorphous germanium. Shiraiwa Toshio, Ishimura Tsutomu, Sawada Masao), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 7, 788—792 (англ.)
Спектрограф типа Иоганна с изогнутым кристаллом использован для изучения K-краев поглощения Ge в первом порядке отражения. Тонкая структура K-спектра поглощения аморфного Ge простирается на расстояние ~400 *эв* от края и отличается от структуры спектра кристаллич. Ge исчезновением некоторых флуктуаций в интервале 0—100 *эв* от края и бо́льшим расстоянием между флуктуациями на остальном участке. Это объясняется тем, что в отличие от кристаллич. Ge, слой аморфного Ge состоит из хаотически расположенных тетраэдров с большим межатомным расстоянием, т. е. меньшей силой связи между атомами Ge. Поскольку периодичность в расположении атомов в случае аморфного Ge сохраняется на протяжении только 3—4 ближайших соседей центрального атома, очевидно, что тонкая структура K-спектра поглощения Ge обусловлена влиянием именно этого ближайшего окружения. Р. Баринский

69923. **Исследование сопротивления очень тонких пленок золота в зависимости от толщины пленки и от природы подложки. Минн, Офре** (Étude de la résistivité de couches très minces d'or en fonction de l'épaisseur suivant la nature du support. Minn S., Offret S.), J. phys. et radium, 1957, 18, № 5, 357—358 (франц.)

69924. **Германий с примесью меди как модель фотопроводника с высоким сопротивлением. Херден** (Copper-doped germanium as a model for high-resistivity photoconductors. Heerden P. J. van), Phys. Rev., 1957, 108, № 2, 230—238 (англ.)

69925. **Фотопроводимость селенида свинца. Теория механизма сенсибилизации. Хамфри, Петриц** (Photoconductivity of lead selenide: theory of the mechanism of sensitization. Humpherey James N., Petritz Richard L.), Phys. Rev., 1957, 105, № 6, 1736—1740 (англ.)
Предложена модель, объясняющая полученные ранее (РЖХим, 1957, 68267; 1958, 7060) эксперим. результаты по влиянию O, S, Se и галоидов на фотопроводимость σ пленок PbSe. А. Хейнман

69926. **Фотопроводимость кристаллов KCl. Барт** (Lichtelektrische Leitung in KCl-Kristallen. Barth Nikolaus), Z. Phys., 1957, 149, № 3, 370—376 (нем.)
В результате освещения аддитивно окрашенных кристаллов KCl в F-полосе при комнатной т-ре сначала образуется заметная C-полоса (M-полоса по Молнару), а затем D-, E- и G-полосы (R_2-, R_1- и N-полосы по Молнару). Исследована зависимость фотопроводимости в области C-полосы от длины волны и т-ры. Найдено, что число фотоэлектронов пропорционально числу поглощенных квантов и что квантовый выход η фотоэффекта для C-центров равен ~ 1/10 η для F-центров. Произведение $\eta \cdot W/E$ (W — сдвиг фотоэлектрона, E — напряженность поля) в области C-полосы не зависит от длины волны падающего света. А. Хейнман

69927. **Некоторые вопросы кристаллохимии соединений со структурой цинковой обманки. Горюнова Н. А.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 1, 120—132
Рассмотрена связь между электрич. и кристаллохим. свойствами элементов и соединений типа A^{IV} со структурой алмаза и типов $A^{III}B^{V}$, $A_2^{III}B_3^{IV}$, $A_2^{I}B^{IV}$ и $A^{II}B^{IV}$ со структурой цинковой обманки (I). Сходство электрич. свойств этих двух групп в-в, по мнению автора, основано на их кристаллохим. сходстве: в обеих имеются тетраэдрич. расположение атомов и тетраэдрически направленные ковалентные связи. Электрич. свойства в-в со структурой I закономерно изменяются со степенью ионности и ковалентности связи, которые в свою очередь правильно изменяются в изоэлектронных рядах и рядах соединений, образованных элементами-аналогами. Среди в-в со структурой I найдено большое число систем твердых р-ров замещения (в том числе на основе полупроводников), которые позволяют исследовать зависимость электрич. свойств от характера электронного взаимодействия. Рассмотрено положение указанных полупроводниковых соединений в таблице Менделеева и предсказано наличие полупроводниковых свойств у ряда в-в с тетраэдрич. структурой и ковалентной связью. А. Хейнман

69928. **Материалы Всесоюзной конференции по физике диэлектриков, Днепропетровск, 18—28 авг. 1956 г.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1958, 22, № 3, 233—360

69929. **Зависимость парамагнитного резонансного поглощения от температуры на сантиметровых волнах. Салихов С. Г.,** Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, № 1, 39—44 (рез. англ.)
На частоте 9378 *Мгц* и в интервале т-р 90—500° K изучена температурная зависимость ширины ΔH линий парамагнитного резонанса и значения χ''(макс). Для идеальных парамагнетиков отношение $W = \chi''(\text{макс.})\Delta H/\chi_0$ (χ_0 — статич. восприимчивость) должно быть постоянно. Обнаружено, что W практически постоянно в интервале 90—500° K для $CrCl_3$ и CuF_2, что свидетельствует об отсутствии остаточного антиферромагнетизма. В случаях MnF_2, MnO и MnS

W изменяется с т-рой, что свидетельствует о наличии остаточного антиферромагнетизма в некотором интервале т-р выше точки Кюри. В $Cr(OH)_3$ остаточный антиферромагнетизм сохраняется, по-видимому, до комнатной т-ры. *g*-факторы линий близки к 2; форма линий ближе к лоренцовой, чем к градусовой. К. Валиев

69930. **Электронный спиновый резонанс в углях. Влияние насыщения. Смидт** (Electron spin resonance of coals: saturation effect. Smidt J.), Nature, 1958, **181**, № 4603, 176 (англ.)

На частоте 9000 *Мгц* изучена зависимость поглощаемой в 1 *г* угля, мощности *P* от конц-ии С в угле при значении параметра насыщения $Z = 0.5$. Установлено, что *P* возрастает по мере увеличения конц-ии С сравнительно медленно — в интервале конц-ий 70—85% и быстро — при конц-иях 85%. Это наблюдение может иметь значение при определении числа свободных радикалов по интенсивности линии поглощения: при конц-ии С 85% насыщение может наступить даже при небольших уровнях сигнала, что может привести к занижению числа парамагнитных центров. Поглощение в углях, содержащих золу, больше, что указывает, по-видимому, на наличие парамагнитных центров в золе. К. Валиев

69931. **Анизотропия магнитной восприимчивости и зависимость теплоемкости от направления поля в антиферромагнетике. Туров Е. А.**, Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, **34**, № 4, 1009—1011

69932. **Магнитный резонанс в $MnAu_2$. Аш, Мейер** (Résonance magnétique de $MnAu_2$. Asch Georges, Meyer André J. P.), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 8, 1180—1182 (франц.)

На поликристаллич. образцах $MnAu_2$ изучено поглощение электромагнитных волн в зависимости от напряженности внешнего поля и т-ры. При т-рах $< 90°$ К $MnAu_2$ является антиферромагнетиком с пороговым полем $H = 10^4$ *э* и восприимчивостью $\chi_0 = 3707 \cdot 10^{-6}$ $г^{-1}$. Найдено, что при 17° С и частоте 9300 *Мгц* поглощение не носит резонансного характера, так как частота 9300 *Мгц* меньше частоты антиферромагнитного резонанса. Поглощение на частоте 35 630 *Мгц*, изученное в интервале 17—140° С, имеет резонансный характер, причем по мере нагревания образца до 90° С максимум поглощения смещается в сторону больших полей; при 90° С пик поглощения возникает в поле 12 700 *э* и не смещается при дальнейшем нагревании образца. Очевидно, поглощение при т-ре $< 90°$ С является антиферромагнитным резонансом, а при т-ре 90° С — парамагнитным резонансом с $g \approx 2{,}0$. К. Валиев

69933. **Процессы ферромагнитной релаксации. Взаимодействие спин — решетка. Тэрасаки, Маннари**, Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 3, 335—341 (японск.)

69934. **О зарождении новых кристаллов при электроосаждении. Вермилиа** (Communications on the nucleation of new crystals during electrodeposition. Vermilyea D. O.), J. Chem. Phys., 1958, **28**, № 4, 717 (англ.)

В продолжение работы автора (РЖХим, 1958, 20770) на примере электроосаждения Cu из 1 н. $CuSO_4 + 0{,}5$ н. H_2SO_4 на тончайших медных «усиках» (У), получающихся при восстановлении водородом $CuCl_2$, показано, что на очень малых У (более совершенных монокристаллах) Cu осаждается только при перенапряжении (η) порядка 100 *мв* и только в отдельных точках, тогда как на бо́льших У (менее совершенных монокристаллах) осаждение идет быстро и равномерно при η 10—15 *мв*, причем образуется поликристаллич. осадок. Высказано предположение, что причиной этой кажущейся аномалии является тот факт, что растут только достаточно большие кристаллич. зародыши, образование которых идет легче на кристаллах с дефектами, причем причиной существования дефектов является включение в кристаллич. основу (здесь — в У) адсорбированных молекул различных органич. в-в. Существование подобных включений подтверждено возрастанием в 2—3 раза электрич. сопротивления У из Ag, получающихся в р-рах, содержащих желатину или нуклеиновую к-ту. Отмечается, что возможность влияния включений может значительно осложнить процессы кристаллизации. И. Зайденман

69935. **Некоторые наблюдения двойниковых кристаллов германия. Кикути, Иидзима** (Some observations on germanium Bi-crystals. Kikuchi Makoto, Iizima Sigeru), J. Phys. Soc. Japan, 1958, **13**, № 3, 319 (англ.)

Сдвойникованные кристаллы Ge получены сращиванием двух монокристальных затравок, ориентированных друг к другу различными кристаллографич. плоскостями. Исследование бикристаллов проводилось с помощью травления. В. Жаров

69936. **Диаграмма рекристаллизации тантала. Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Цыганова И. А.**, Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 4, 720—722

Построена диаграмма рекристаллизации (Р) типа I для литого Та. Исходные образцы отливались из металлокерамич. Та (чистота 99,8%) в дуговой печи при давл. 200 *мм* рт. ст. Ar. Литой металл подвергался холодной ковке с последующим 2-часовым отжигом при 1300° в вакууме. Полученные таким образом прутки с рекристаллизованной мелкозернистой полиэдрич. структурой (диам. зерна 10—11 μ) прокатывались на холоду без промежуточных отжигов, со степенями деформации (СД) от 2,6 до 98%, а затем отжигались в вакууме в течение 1 часа при т-рах 1000—2500°. По мере увеличения СД т-ра начала Р Та понижается от 1300 до 1200°. Холодная прокатка при СД до 15% не вносит существенных изменений в микроструктуру Та, при СД $> 30\%$ наблюдается четко выраженная текстура прокатки, при СД $> 60\%$ зерна дробятся и при СД 90% диам. зерен равен 1—2 μ. Процесс Р обработки при 1200° в образцах с большой СД и при 1600° при всех СД приводит к полному уничтожению текстуры прокатки и появлению зерен с диам. 13—6 μ. Отжиг при 1800—2000° вызывает собирательную Р и рост размеров зерен в 3—10 раз, тогда как при 1000—1600° заметного роста зерен не происходит. На изотермах отжига максимум величины зерна (критич. СД) соответствует СД 8% при 1800° и 5.7% при 2000°. При всех СД отжиг Та при 2500° приводит к появлению двойников отжига и к исключительно интенсивному росту зерен (до 500 μ). Исследование влияния СД и т-ры отжига показало, что мелкозернистой структурой и оптимальными свойствами Та обладает после отжига при 1300—1400°. Отжиг при т-ре порядка 1600° без потери пластичности возможен лишь в очень высоком вакууме. Г. Тюрин

69937. **К методике выращивания щелочно-галоидных кристаллов из расплава. Кучин В. Д.**, Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1958, № 2, 117—120

На основе величины температурного градиента в кристалле $\leqslant 10$ *град/см* найдена скорость охлаждения кристаллов (в град/мин): NaCl (2,4), KCl (2,3), KBr (2,25) и KJ (2,12). Указывается, что результаты расчета подтверждаются экспериментами. По резюме автора

69938. **Рост кристаллов льда из пара и из расплава. Мейсон** (The growth of ice crystals from the vapour and the melt. Mason B. J.), Advances Phys., 1958, **7**, № 26, 235—253 (англ.)

Библ. 28 назв.

69939. **Образование зародышей и эпитаксия льда I. Клебер, Вейс** (Keimbildung und Epitaxie von

Eis (I). Kleber W., Weis J.), Z. Kristallogr., 1958, **110**, № 1, 30—46 (нем.; рез. англ.)

Исследована эпитаксия льда (модификация I) на AgJ, PbJ_2, CdJ_2, биотите, гипсе и графите. Наблюдаемая ориентация обсуждается с геометрич., кинетич. и динамич. точек зрения. Отмечается, что эпитаксия зависит от адсорбционных свойств подложки, а также от размеров всех трех параметров ее решетки. Рассматриваются условия развития дендритных форм при эпитаксии. Указывается на связь эпитаксии льда и образования зародышей льда на в-ве подложки.

Н. Глики

69940. **О росте ледяной фазы в водных коллоидах.** Люйе (On the growth of the ice phase in aqueous colloids. Luyet B. J.), Proc. Roy. Soc., 1957, **B147**, № 929, 434—451 (англ.)

Рассматриваются процессы кристаллизации, протекающие в воде и водн. р-рах разных конц-ий и структуры, в связи с изучением влияния замораживания на живое в-во и взаимодействия растущей твердой фазы (льда) с протоплазмой. Приводится обзор литературных данных и некоторые результаты изучения формы, числа, размеров и пр. кристаллизующихся элементов в р-рах разных в-в (NaCl, глицерин, глюкоза, желатина и др.). Кратко описана методика наблюдений и использованная аппаратура. Изучено влияние низкой т-ры на клетки млекопитающих.

Н. Глики

69941. **Образование и свойства синтетических кристаллов торита.** Фукс (Formation and properties of synthetic thorite cryttals. Fuchs L. H.), Amer. Mineralogist, 1958, **43**, № 3—4, 367—368 (англ.)

В связи с тем, что природный торит $ThSiO_4$ (I) обычно встречается в частично метамиктном состоянии, сделана попытка получить синтетич. кристаллы I. Кристаллы диам. до 1 *мм* выращены в результате нагревания в атмосфере Ar в течение 13 дней при 920° и последующего медленного (2 дня) охлаждения смеси 0,2 *г* (55 мол.% ThF_4 + 45 мол.% $KThF_5$) + 0,11 *г* ThO_2 + 0,04 *г* SiO_2. Кристаллы имеют бипирамидальную форму (грани призмы малы), обнаружен дихроизм; показатели преломления: n_o 1,823, n_e 1,888. Параметры тетрагон. решетки (определены по прецизионным порошкограммам): *a* 7,142, *c* 6,327А, $\rho^{25°}$ 6,70.

Э. Г.

69942. **Кристаллизация кварца при высоких температурах.** Токуда (Crystallization of quartz at high temperatures. Tokuda Taneki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 7, 692—693 (англ.)

Аморфный кремнезем, полностью свободный от примеси щелочей, нагревался в Pt-тигле при 1974—1450°. Рентгенограммы прокаленных образцов показывают, что кварц как самостоятельная фаза образуется вплоть до т-ры 1388 ± 5°. Образцы, нагретые выше этой т-ры, обнаруживают наряду с аморфным кремнеземом присутствие кристобалита, причем параметры решетки последнего в образце, полученном прокаливанием кремнезема в течение часа при 1392 ± 5°, на 0,6% больше, чем для стандартного кристобалита, полученного нагреванием аморфного кремнезема при 1600° в течение 5 час.

Л. Цинобер

69943. **Жидкие включения в искусственных кристаллах кварца.** Сафронов Г. М., Тр. Всесоюзн. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, **1**, № 2, 53—56

Дано морфологич. описание и приведено 8 микрофотографий жидких двухфазовых включений (B) в кристаллах синтетич. кварца. Наблюдавшиеся включения разбиты на 4 генетич. группы: 1) B — спутники твердой фазы; 2) трубчатые B на границе затравки и наросшего кристалла; 3) изолированные B в теле кристалла; 4) B скелетного роста.

Л. Цинобер

69944. **Преобразование формы жидких включений при изменении температуры.** Клия М. О., Леммлейн Г. Г., Кристаллография, 1958, **3**, № 2, 206—208

Проведено микрокинематографич. исследование процессов преобразования формы жидких включений в кристаллах селитры при резком изменении т-ры. Показано, что при нагревании до 300° объем полости включения и кол-во растворенного в-ва возрастают в несколько раз. При резком охлаждении образцов возникают включения неравновесной формы, содержащие газовую фазу. Полученные результаты сопоставлены с результатами наблюдений высокотемпературных включений в природных кристаллах.

Резюме авторов

69945. **Захват растущим кристаллом капель эмульсии при кристаллизации из растворов.** Клия М. О., Соколова И. Г., Кристаллография, 1958, **3**, № 2, 219—224

Детально рассматривается механизм образования включений в кристаллах при кристаллизации из водн. р-ров, содержащих эмульсию нефти. Форма и характер включений оказались зависящими от величины смачивания грани кристалла нефтью и от нормальной скорости роста граней. Проведено сопоставление полученных результатов с наблюдениями ксеногенных включений в природных кристаллах.

Резюме авторов

69946. **Образование винтовых дислокаций при обрастании кристаллом твердых частиц.** Козловский М. И., Кристаллография, 1958, **3**, № 2, 209—213

Описан процесс возникновения винтовых дислокаций при захвате посторонних частиц во время роста кристаллов β-метилнафталина из спирт. р-ра и из расплава. Подсчитана вероятность образования винтовых дислокаций при захвате посторонних частиц во время роста кристаллов.

Резюме автора

69947. **Кристаллические образования и скорость их роста.** Томази (Concrezioni cristalline e velocità di accrescimento. Tomasi Luigi), Natura alpina, 1958, **9**, № 2, 50—56 (итал.)

Отмечается, что наблюдение образований типа сталактитов и сталагмитов на различных зданиях и сооружениях позволяет делать определенные заключения о зависимости скорости роста этих образований от некоторых физ.-хим. факторов. Эти выводы могут быть использованы в теоретич. исследованиях карстовых явлений.

Б. Каплан

69948. **О кристаллической структуре Li_3PO_4.** Цеман (Zur Kenntnis der Kristallstruktur von Li_3PO_4. Zemann Josef), Naturwissenschaften, 1958, **45**, № 8, 182 (нем.)

При исследовании структуры Li_3PO_4 (I) подтверждена (Zambonini F., Laves F., Z. Kristallogr., 1932, **83**, 26) близость значений параметров решетки I и оливина. Однако установлено, что хотя положение ионов PO_4 и SiO_4 идентично, атомы Li располагаются не в октаэдрич., а в тетраэдрич. положениях.

Э. Г.

69949. **Кристаллы флюорита, прошедшие стадию скелетного роста.** Дымков Ю. М., Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 146—150

Дано морфологич. описание кристаллов флюорита из пустот агрегата белого пластинчатого кварца. Установлено, что кристаллы флюорита бывают октаэдрич., ромбододекаэдрич. или кубототрагексаэдрич. габитуса, причем последние обычно нарастают поверх ромбододекаэдрических, которые, в свою очередь, обрастают октаэдрическими. Обнаружено скелетное нарастание форм (110) и (100) или комбинации (100) и (*hk*0) на гранях (111). Отмечено, что для всех найденных сложных «монокристаллов» и скелетных образований выдерживается следующая смена простых форм во времени: (111) — (110) — (*hk*0) — (100),— которую, по

мнению автора, можно объяснить снижением т-ры р-ра со временем. Л. Цинобер

69950. **К микроскопическому исследованию и идентификации эрготионеина. Корнхаузер, Перпар** (Beitrag zur mikroskopischen Untersuchung und Identifizierung des Ergothioneins. Kornhauser A., Perpar M.), Mikrochim. acta, 1957, № 1, 80—84 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведено морфологич. исследование эрготионеина $^{-}OCOCH[\overset{+}{N}(CH_3)_3]CH_2C{=}CHN{=}C(-SH)NH$. Т. пл. 220—250°. Эвтектич. т-ра с салофеном 181—182°, с дициандиамидом 178—179°. Приведены значения n_m и $2V$ при кристаллизации из различных р-рителей. Э. Г.

69951. *Бис*- **(циклопентадиенил) -цирконий-дихлорид. Брэдли, Дауэлл** (Bis (cyclopentadienyl) zirconium dichloride. Bradley H. B., Dowell L. G.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 4. Part 1, 548 (англ.)

Соединение $Zr(C_5H_5)_2Cl_2$ (РЖХим, 1955, 39948) растворимо в бензоле, хлороформе; в воде медленно разлагается. Кристаллы монокл., *a* 6,20, *b* 6,58, *c* 13,33 A, β 89°9′, ϱ 1,782, $Z = 2$. Показатели преломления: n_p 1,708, n_m 1,712, n_g 1,76, $2V$-(+) 43° (синий фильтр), 21° (красный фильтр). Т. пл. 232°, при этой т-ре *n* (расплава) 1,555. Э. Г.

69952 К. **Строение цинксульфидных люминофоров. Риль, Ортман** (Über den Aufbau der Zinksulfid-Luminophore. Riehl Nikolaus, Ortmann Henry. Weinheim, Verl. Chemie, 1957, 58 S., ill.) (нем.) Подробнее см. РЖХим, 1957, № 19, стр. 404.

См. также: Рентгеногр. исслед. 69779, 70029—70032, 70037, 70038, 70044, 70047, 70062, 70383, 70384. Электроногр. исслед. 69966. Электронно-микроскопич. исслед. 70295. Фазовые превращения, полиморфизм 69773, 69967, 70017, 70019, 70020. Термодинамика 69996, 69997. Спектры и др. оптич. св-ва 69762, 69775, 69801, 69802. Рост 70021. Др. вопр.: анодное травление граней монокристаллов свинца 70244

ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

69953. **Теплопроводность многокомпонентных газовых смесей. Мэйсон** (Thermal conductivity of multicomponent gas mixtures. Mason Edward A.), J. Chem. Phys., 1958, 38, № 5, 1000—1001 (англ.)

Рассматривается 1-е приближение (т. е. расчет в пренебрежении внутренними степенями свободы) коэф. теплопроводности смеси газов. Коэф. теплопроводности смеси выражается в виде отношения двух детерминантов порядков n и $n+1$ (n — число компонентов смеси). Элементы определителей могут быть вычислены по физ. характеристикам чистых компонентов, отношениям их интегралов столкновений и первым приближениям коэф. диффузии каждого компонента в каждом. При некоторых упрощающих предположениях недиагональными элементами определителей можно пренебречь по сравнению с диагональными; тогда получается $[\lambda(см]_1 = \Sigma_{i=1}^{n}\lambda_i[_1[1 + \Sigma_{k=1;\, k\neq i}^{n} G_{ik}(x_k/x_i)]^{-1}$, где индексами i, k нумеруются компоненты, $G_{ik} = (^2/_5)[(3M_i+M_k)/(M_i+M_k)]T \cdot [\lambda_i]_1/p[D_{ik}]_1$, $[\lambda_i]_1$ — 1-е приближение коэф. теплопроводности i-го компонента в *эрг/см сек град*, p — давление в *дн/см²*, $[D_{ik}]_1$ — 1-е приближение коэф. диффузии i-го компонента в k-м в *см²/сек*, M_i — мол. вес. i-го компонента, T — абс. т-ра. Эта ф-ла представляет собой обобщение некоторых предложенных ранее ф-л В. Ц.

69954. **О вириальных коэффициентах газа, молекулы которого взаимодействуют с потенциалом Леннард-Джонса. Носанов, Майер** (On the virial coefficients for a Lennard-Jones gas. Nosanow L. H., Mayer J. E.), J. Chem. Phys., 1956, **28**, № 5, 874—877 (англ.)

Потенциал 12—6 Леннард-Джонса записывается в виде: $\varphi(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$, где σ и ε — параметры. Вводятся величины $b_0 = 2\pi N\sigma^3/3$ и $T^* = kT/\varepsilon$ и функции $B^*(T^*) = b_0{}^{-1}B(T)$ и $C^*(T^*) = b_0{}^{-2}C(T)$, где $B(T)$ и $C(T)$ — соответственно 2-й и 3-й вириальные коэф., явные выражения для которых известны из теории Майера. Функции $B^*(T^*)$ и $C^*(T^*)$ представляют собой интегралы по r от произведений экспоненциальных функций потенциала Леннард-Джонса на r^n, где n — некоторое целое число; T входит в эти интегралы как параметр. Выведены дифференциальные ур-ния, связывающие рекурентно интегралы с различными n. Пользуясь этими ур-ниями, можно рассчитывать вириальные коэф. с помощью сравнительно быстро сходящихся рядов. Метод может быть обобщен на случай потенциала Леннард-Джонса с другими показателями при r, а также для расчета других вириальных коэф. Показано, если функцию парного распределения аппроксимировать выражением, формально аналогичным потенциалу Леннард-Джонса, и пользоваться приближением суперпозиции, то предлагаемый прием можно использовать в теории р-ров, при расчете явлений переноса и т. п. В. Цукерман

69955. **Термодиффузия в сжатых газах. Уолтер, Дриккамер** (Thermal diffusion in dense gases. Walther J. E., Drickamer H. G.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 4, 421—425 (англ.)

При обработке эксперим. данных, полученных для газовых смесей CO-N_2, CO_2-C_2H_4, C_2H_4-He, C_2H_2-N_2, C_2H_4-Ar, C_2H_4-Ne, Ar-He и CO_2-He при 0—500 *атм* (для некоторых смесей до 1000 *атм*), авторы исходят из ур-ния $J_1 = -\varrho D(\mathrm{grad}\, X_1 - \alpha X_1(1 - X_1)\mathrm{grad}\ln T)$, где J_1 — поток компонента 1, ϱ — плотность, D — коэф. диффузии, X_1 — мол. дробь компонента 1, T — абс. т-ра, α — термодиффузионное соотношение, со стационарным решением $\ln[X_1/(1 - X_1)]_C[(1 - X_1)/X_1]_H = \alpha\ln(T_H/T_C)$, где индексы H и C относятся соответственно к горячей и холодной областям газа, в котором протекает термодиффузия. Последнее ур-ние использовалось для определения зависимости α от T. Установлено, что в областях т-р, далеких от критической для какого-либо компонента, α слабо зависит от давления. Для систем, в которых один из компонентов находился вблизи крит. т-ры, α обнаруживает резкий минимум, достигая больших отрицательных значений. Это явление не находит объяснения ни среди существующих кинетич. теорий, ни в рамках феноменологич. теории необратимых процессов. В. Цукерман

69956. **Термическая транспирация газов при низких давлениях. Розенберг, Мартел** (Thermal transpiration of gases at low pressures. Rosenberg A. J., Martel C. S., Jr), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 4, 457—459 (англ.)

Продолжены (РЖХим, 1957, 14939) исследования термич. транспирации Kr в области низких давлений. Зависимость p_1/p_2 от p_2D (индекс 1 относится к объему с более низкой т-рой, индекс 2 — к объему с более высокой т-рой, D — диаметр канала) представлена графиком. При $p_2D < 75$ *μмм* рт. ст. ур-ние Лианга (Liang S. C., J. Appl. Phys., 1951, **22**, 148; J. Phys. Chem., 1952, **56**, 660; РЖХим, 1956, 18686, 31854) непри-

годно для описания явления термич. транспирации. Предложена эмпирич. поправка к этому ур-нию, позволяющая рассчитывать p_1/p_2 при $p_2D < 300$ *μмм* рт. ст. для газов, при высоких давлениях подчиняющихся ур-нию Лианга. В. Цукерман

69957. **Объемная вязкость, обусловленная ван-дер-ваальсовами силами, в одноатомных и многоатомных газах.** Нетлтон (Intrinsic bulk viscosity in monatomic and diatomic gases. Nettleton R. E.), J. Appl. Phys., 1958, **29**, № 2, 204—212 (англ.)

Теория Борна — Грина совместно с суперпозиционным приближением Кирквуда применена для расчета части объемной вязкости $\eta_0 = \lambda + {}^2/_3\eta$ (λ и η — коэф. 1-й и 2-й вязкости), обязанной своим происхождением силам Ван-дер-Ваальса в одноатомных и двухатомных газах. Показано, что в рамках теории Борна — Грина суперпозиционное приближение Кирквуда не вводит необратимости и приводит к однородным интегральным ур-ниям без условий нормировки. Необратимость в теорию может быть введена лишь как отсутствующее условие нормировки или граничное условие. При пренебрежении членами порядка вклада от тройных столкновений, выведены выражения для части объемной вязкости как функции других термодинамич. параметров. По порядку величины часть объемной вязкости, обусловленной ван-дер-ваальсовыми силами в аргоне и азоте при 0° С и 1 *атм*, оказывается равной 1 *μпуаз*. А. Осипов

69958. **Время запаздывания при диффузии. II.** Фриш (The time lag in diffusion. II. Frisch H. L.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 4, 401—404 (англ.)

На основе результатов сообщения I (РЖХим, 1957, 53832) показано, что при знании концентрационной зависимости коэф. диффузии данные о времени запаздывания могут быть использованы для оценки коэф. диффузии в стационарном состоянии и растворимости диффундирующего в-ва в в-ве мембраны. Установлены некоторые неравенства между входящими в теорию величинами. В. Цукерман

69959. **Самодиффузия в ряду алифатических спиртов.** Партингтон, Гудсон, Бэгнелл (L'autodiffusion d'une série d'alcools aliphatiques. Partington J. R., Hudson B. F., Bagnall K. W.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1958, **55**, № 2, 77—82 (франц.)

Коэффициенты самодиффузии воды, метилового, этилового, *н*- и изопропилового, *н*- и изобутилового спиртов измерены при 15—55° методом Стокса (Stokes, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 763) путем замены Н в группе ОН дейтерием. Для CH_3OH проведены также опыты с заменой C^{12} на C^{14}. Ур-ние Стокса — Эйнштейна приблизительно выполняется. Вычислены термодинамич. функции процесса активации. Энергия активации сравнивается с энергией вязкого течения. Энтропия активного состояния, т. е. сумма энтропии жидкости и энтропии активации (S^*), растет с мол. весом, а для изомерных спиртов почти одинакова, хотя S^* значительно различаются. Б. Анваер

69960. **Изучение диэлектрических постоянных некоторых органических жидкостей в присутствии газа при различных давлениях.** Лазарр, Воловик (Etude des constantes diélectriques de certains liquides organiques en présence de gaz à différentes pressions. Lazarre Flavien, Volovick Grégoire), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 16, 2371—2374 (франц.)

Методом, основанным на применении моста переменного тока, измерены диэлектрич. проницаемости (ε) бензола (I), циклогексана (II) и *n*-ксилола (III) в присутствии O_2, N_2, C_2H_4, N_2O и CO_2 при $25 \pm 0{,}1°$ под давл. 0—80 *атм*. В присутствии первых трех газов наблюдается незначительное повышение ε. В присутствии CO_2 и NO_2 для **I** и **III** ε быстро падает с ростом давления до 30 *атм* и медленно в области 30—50 *атм*, для II имеет место непрерывное падение ε до 50 *атм*. Понижение ε объясняется значительной растворимостью CO_2 и N_2O в исследуемых жидкостях Б. А.

69961. **Вязкость жидкостей. I. Зависимость от давления и температуры. Соотношения между действительными и средними показателями.** Андрусов (Viskosität von Flüssigkeiten. I. Temperatur- und Druckabhängigkeit — Beziehungen zwischen den wahren und mittleren Exponenten. Andrussow L.), Z. phys. Chem. (DDR), 1958, **208**, № 3-4, 157—180 (нем.)

Введенные ранее (РЖХим, 1957, 18394, 62979) понятия действительного показателя π^* по давлению, определяемого по ур-нию $(\eta + d\eta)/\eta = [P + dP)/P]^{\pi^*}$, и действительного показателя по т-ре n^*, определяемого по ур-нию $\eta_{T+dT} = \eta_T\,[(T + dT)/T]$ (η — вязкость), используются для вывода зависимости вязкости от давления и т-ры для ряда жидкостей. Для ртути получено: $n^* = -[1{,}204 - (0{,}48 - 0{,}82 \cdot 10^{-3}t)\ 10^{-2}t]$; $t = T - 273{,}1$ и $\pi^* = 0{,}212 \cdot 10^{-4}P + 0{,}26 \cdot 10^{-9}(P - 1000)$, (при 30°; P — в *кг/см²*). Выражения для показателей найдены также для галлия, олова, свинца, этилового и амилового эфиров, метанола, изопропанола, воды, изопропиламина, этилендиамина и др. Большинство положительных показателей по давлению при высоких давлениях принимает большие значения. У воды и, вероятно, у висмута в некоторой ограниченной области показатели по давлению принимают отрицательные значения. Для сильно переохлажденных жидкостей переход в твердое состояние может быть предсказан на основании поведения показателей; в этих случаях наблюдаются особенно большие значения показателей по т-ре. Скорость изменения вязкости с т-рой сначала убывает, а затем увеличивается. Соответствующие кривые несимметричны. Вязкость зависит не только от объема, но также и от ряда других факторов. В. Цукерман

69962. **Метод измерения динамической вязкости и динамической упругости вязко-упругой жидкости. I.** Али Абдель Керим Ибрагим (A method for measuring the dynamic viscosity & dynamic rigidity of visco-elastic liquids. I. Ali Abdel Kerim Ibrahim), J. Phys. Soc. Japan, 1958, **13**, № 3, 313 (англ.)

Показано, что при измерении вязко-упругих свойств жидкости вискозиметром с коаксиальными цилиндрами динамич. вязкость и упругость жидкости могут быть связаны линейной зависимостью с параметрами, зависящими от условий измерения, в частности от частоты колебаний цилиндра. Колич. данные приведены для смеси метилметакрилата и пиридина. В. Цукерман

69963. **Методы измерения и расчета вязкости жидкостей под высоким давлением.** Ивасаки Хироцугу, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1958, **22**, № 3, 170—175 (японск.)

69964. **Температурная зависимость коэффициента поглощения ультразвука в органических жидкостях.** Партхосаратхи, Панчоли, Чхапгар (Temperature coefficient of ultrasonic absorption in organic liquids. Parthasarathy S., Pancholy M., Chhapgar A. F.), Nature, 1958, **181**, № 4606, 405—406 (англ.)

В анилине, гексадекане, 1-додецене и амилацетате коэф. поглощения звука уменьшается с ростом т-ры. В некоторых гомологич. рядах (насыщ. углеводы, 1-олефины) поглощение возрастает с т-рой для низших членов ряда и уменьшается для высших. Указанная зависимость коэф. поглощения звука от т-ры не согласуется с существующей классификацией жид-

костей в зависимости от изменения коэф. поглощения звука. Приводится ф-ла для коэф. поглощения звука в жидкости, связывающая поглощение с величиной отношения теплоемкости в-ва при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме.

Б. Кудрявцев

69965. Математическое исследование перегруппировки линейных метасиликоновых масел. I. Прекопа, Тёрёк (Lineáris metilsziliko-olajok átrendeződésének matematikai tárgyalása. I. Prékopa András, Török Ferenc), Magyar tud. akad. Mat. kutató int. Közl., 1956, 1, № 1—2, 67—81 (венг.; рез. русск., англ.)

Ф-ла линейной молекулы метасиликоновых масел записывается в виде M_2D_k, где M — группа CH_3 на конце молекулы, а D — связанные атомами O группы $Si(CH_3)_2$. Исследуется процесс установления равновесия при встряхивании масла в присутствии катализатора, когда группы M и D отрываются от молекул и затем соединяются в новые молекулы. Подсчитаны математич. ожидание и дисперсия числа молекул типа M_2D_k. Найдено явное выражение для тела молекул этого типа как функции времени.

В. Цукерман

69966. Электронографическое исследование строения жидких металлов и сплавов. Бублик А. И., Бунтарь А. Г., Кристаллография, 1958, 3, № 1, 32—42

Электронографическим методом изучена температурная зависимость строения жидких металлов Sn, Al, Bi, In и структура жидких сплавов Al—Sn, Al—In, Bi—In при различных конц-иях и нескольких т-рах. В результате исследования металлов и сопоставления полученных данных с рентгенографическими авторы приходят к следующим выводам: 1) жидкие металлы, независимо от типа кристаллич. решетки, при т-ре плавления обладают таким же ближним порядком, как и в кристаллич. состоянии; 2) с повышением т-ры в случае металлов, обладающих в твердом состоянии плотной упаковкой, координационное число уменьшается, а в случае металлов, имеющих рыхлую упаковку, увеличивается, приближаясь при некоторой т-ре к плотной упаковке; 3) при значительных перегревах плотность распределения у всех жидких металлов стремится к среднему значению. При исследовании сплавов установлено, что при т-рах, близких к точке кристаллизации, тонкие пленки жидких сплавов любой конц-ии состоят из областей, обогащенных одной компонентой, причем характер упаковки в таких «однородных» областях сходен с упаковкой атомов у чистых жидких металлов. С ростом т-ры число одноименных соседей около атомов каждого сорта уменьшается и возрастает число связей между разноименными атомами, т. е. происходит перемешивание частиц, приводящее к образованию более однородной структуры сплава. В. Спиридонов

69967. Исследование физико-химических свойств расплавленного переохлажденного, стекловидного и перекристаллизованного базальтов. Сообщение 5. Исследование термических свойств расплавленного переохлажденного и перекристаллизованного базальтов при высоких температурах. Абрамян А. В., Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, 10, № 4, 257—266 (рез. арм.)

Установлено, что теплоемкость базальта описывается ф-лами (в скобках — соответствующие интервалы т-р): 1) стекловидный базальт, не претерпевший отжига $C_p = 0{,}1762 + 6 \cdot 10^{-5}T + 4{,}5 \cdot 10^{-8}T^2$ (0—800); выше 800° теплоемкость изменяется, почти как у остальных разновидностей, 2) фарфоровидный базальт, полученный после перекристаллизации стекловидного базальта в температурном интервале 800—850° в течение 3—4 час., $C_p = 0{,}154 + 11{,}5 \cdot 10^{-5}T$ (0—700); выше 850°, где, как и в первом случае, происходит перекристаллизация, C_p принимает почти те значения, которые свойственны естественному или полнокристаллич. образцу, 3) полнокристаллич. разновидность $C_p = 0{,}146 + 11 \cdot 10^{-5}T$, 4) ереванский естественный базальт $C_p = 0{,}185 + 4 \cdot 10^{-5}T$ (0—700), $C_p = 0{,}108 + 0{,}12 \cdot 10^{-5}T$ (выше 800°). Выше 1100° все кристаллич. виды базальта начинают плавиться. Определены также теплоты плавления, кристаллизации и превращения ереванского базальта, согласующиеся с литературными данными. По числу повторных нагревов и охлаждений (теплосмен) определена теплостойкость базальтовых изделий. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 54711.

В. Цукерман

69968 Д. Некоторые вопросы теории конвективной диффузии в жидкостях. Иванов Ю. Б. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Моск. инж- физ. ин-т, М., 1958

См. также: Термодинамика и статистическая физика 69993, 69998, 69999. Межмол. взаимодействие 69814

РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы *Д. Л. Агеева, В. И. Левин, Г. А. Соколик*

69969. К вопросу об активировании горных пород космическими лучами. Маркиш, Коста (On the production of radioactivity in rocks by cosmic rays. Marquez L., Costa N. L.), Anais Acad. brasil. ciênc., 1957, 29, № 2, 225—227 (англ.)

Попытки обнаружения Be^{10}($2{,}5 \cdot 10^6$ лет) в образцах бразильских и боливийских известняков весом 20—35 *кг* не увенчались успехом. Исходя из допущения, что скорость образования изотопа Be^{10} в известняках (под действием космич. лучей) такая же, как в воздухе, рассчитано равновесное кол-во Be^{10} в исследованных образцах, оказавшееся меньше чувствительности определения по принятой авторами методике.

Б. Каплан

69970. Радиоактивность Ta^{178}, Ta^{179} и Ta^{180}. Карвер, Терчинец (Radioactivity of ^{178}Ta, ^{179}Ta and ^{180}Ta. Carver J. H., Turchinetz W.), Proc. Phys. Soc., 1958, 71, № 4, 618—626 (англ.)

Многоканальный сцинтилляционный γ-спектрометр был применен для исследования радиоактивности изотопов Ta, получающихся при фоторазложении Ta^{181} в электронном синхротроне. В схеме совпадений использовался дополнительный кристалл с одноканальным анализатором. Идентификация изотопов Ta основывалась на известных пороговых энергиях их образования. Полученный γ-спектр Ta^{180} ($T_{1/2}$ 8,15 часа) отличается от ранее описанного (Brown и др., Phys. Rev., 1951, 84, 292) только отсутствием γ-излучения в области 175—450 *кэв*. Приводятся доказательства превращения путем электронного захвата (ЭЗ) Ta^{179} в невозбужденное ядро Hf^{179} (РЖХим, 1956, 77265). Короткоживущий ядерный изомер Ta^{178} ($T_{1/2}$ 9,5 мин.) превращается в Hf^{178} путем ЭЗ или β^+-излучения, а долгоживущий изомер Ta^{178} ($T_{1/2}$ 150 мин.) превращается путем ЭЗ в возбужденное ядро Hf^{178} с каскадным испусканием γ-лучей с энергиями 91, 215, 325 и 415 *кэв*. Дана схема радиоактивного распада изомеров Ta^{178}.

Б. Каплан

69971. Реакция параводорода и дейтерия со стеклянными поверхностями. Аннес, Клаф, Илй (Reactions of parahydrogen and of deuterium with glass surfaces. Annis C. S., Clough H., Eley

D. D.), Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, № 3, 394—399 (англ.)

Изучены конверсия параводорода (I) в ортоводород и обмен D с H на поверхности стекла типа пирекс и хизил. Стенки стеклянного сосуда обезгаживали нагреванием в вакууме до 400° и выше, затем в сосуд вводили I или D до давл. > 1 *мм* рт. ст., выдерживали ~3 часа (в случае **I**) или ~2 суток (в случае D) при той же т-ре и через капиллярный затвор отбирали пробы газа для анализа на микроприборе Пирани (Bolland, Melville, Trans. Faraday Soc., 1937, 33, 1316). В интервале т-р 240—520° обе р-ции первого порядка, мономолекулярные, протекающие в адсорбированном на стекле слое газа. Для **I** и D определены значения констант скорости изученных р-ций ($\sim 10^{-4}$—10^{-5} мин.$^{-1}$), энергии активации E (10—25 *ккал/моль*), предэкспоненциального множителя (от ~0,5 до ~$5 \cdot 10^5$ мин.$^{-1}$ при разных т-рах и на разных сортах стекла) и доли молекул, сталкивающихся с поверхностью стекла, энергия которых не ниже E (от ~10^{-2} до ~10^{-8}). Обсуждается возможный механизм р-ций. В. Н. Любимов

69972. **Химические явления в связи с реакцией N^{14}(n, p)C^{14} в ацетамиде и применение ядерной отдачи для синтеза. Вулф, Редванли, Андерсон** (The chemical consequences of the N^{14}(n, p)C^{14} reaction in the acetamide system and the implications of nuclear recoil as a tool for synthesis. Wolf Alfred P., Redvanly Carol S., Anderson R. Christian), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 14, 3717—3724 (англ.)

Изучался выход и распределение активности C^{14} в виде некоторых органич. соединений при облучении кристаллич. ацетамида (I) в реакторе при 30° (см. также РЖХим, 1957, 40720). После удаления газообразных продуктов облученный **I** с прибавленным носителем подвергался гидролизу. При щел. гидролизе в выделенной уксусной к-те (**II**) найдено 6,6% всей активности C^{14}, в пропионовой к-те (**III**) 6,3%. Из общей активности II в метильном углероде содержится 38, в карбонильном 62%. Для **III** в метильном 52, метиленовом 24, карбонильном 24%. При кислотном гидролизе выход **II** 8,1, **III** 4,9%. Распределение по положениям C^{14} в **II** 37 и 63%, в **III** 52, 27, 21%. В ацетон входит 0,13% C^{14}; метильные группы содержат 80, карбонильная 20%. Авторы рассматривают влияние хим. особенностей среды и возможных процессов при обработке облученного материала на выход различных продуктов. Обсуждаются возможность и трудности получения меченых материнского соединения и его ближайших гомологов путем использования энергии отдачи при облучении. Описана методика очистки и разделения **II** и **III** и анализа на содержание C^{14} в разных положениях. И. Звара

69973. **Реакции атомов отдачи брома в броматах щелочных металлов. Джек, Харботл** (Reactions of recoil bromine atoms in alkali bromates. Jach Joseph, Harbottle German), Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, № 4, 520—525 (англ.)

Кристаллические безводн. броматы щел. металлов облучались в течение 3 мин. нейтронами в реакторе при т-ре сухого льда. Облученное в-во растворялось в 0,1 н. NaOH и путем электрофореза на бумаге разделялись радиоактивные ионы Br^- и BrO_3^-. Определялось удержание (У) — доля радиоброма, присутствующего в р-ре в виде иона BrO_3^-. Изучалось изменение У при предварительном отжиге облученных броматов при т-ре 200° (Cobble, Boyd. J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 1282). Без отжига У равно (в %): для $NaBrO_3$ 11, $KBrO_3$ 11, $RbBrO_3$ 13, $CsBrO_3$ 12 и одинаково при измерении как по Br^{82}, так и по Br^{80m}. При отжиге У сначала резко возрастает и затем после нескольких часов достигает относительно постоянного предельного значения (35—53% для различных солей). При этом У по Br^{82} увеличивается быстрее, чем по Br^{80m} (разница достигает 8—9%). Авторы связывают это явление с зарядом атома отдачи. В отличие от этого, для $LiBrO_3$ без отжига У равно 11% по Br^{80m} и 8% по Br^{82}, при отжиге различие быстро выравнивается и оба изотопа ведут себя одинаково. Без отжига, для $Ba(BrO_3)_2$ У равно 8% по Br^{80m} и для $AgBrO_3$ У по Br^{80m} и Br^{82} равно 15%. И. Звара

69974. **Химические явления в связи с отдачей продуктов деления. II. Разложение уранилйодата. Холл** (Chemical effects in fission product recoil. II. The decomposition of uranyl iodate. Hall D.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 1, 3—11 (англ.)

Кристаллический $UO_2(JO_3)_2 \cdot H_2O$ (I), облученный в реакторе тепловыми нейтронами, растворялся при встряхивании в водн. р-ре гексаметафосфата натрия с одновременной экстракцией CCl_4. Определялся выход элементарного йода (II) — главного продукта разложения **I**; после радиохим. очистки находили уд. активности **I** и **II**. При небольших дозах нейтронов выход II и уд. активность I пропорциональны числу актов деления, уд. активность экстрагированного II от него не зависит. На один акт деления образуется $9{,}4 \cdot 10^6$ атомов йода, т. е. 5,8 на 100 *эв* поглощенной энергии. Выход J^{131} в виде II постоянен и равен 14% от общего кол-ва J^{131}. Облучение I в отсутствие воздуха дает такие же результаты. Эти данные согласуются с представлением, что распределение активности J^{131} определяется взаимодействием его атомов — осколков деления — со средой и последующими явлениями в связи с их β-распадом. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 311. И. Звара

69975. **Приготовление свободных от носителя радиоактивных скандия и ванадия из титановых мишеней, облученных на циклотроне. Уолтер** (Preparation of carrier-free scandium and vanadium activities from titanium cyclotron targets. Walter Robert I.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 1, 63—66 (англ.)

Облученная дейтронами Ti-мишень содержит радиоактивные Ca, Sc и V. Мишень нагревают в струе Cl_2 при 400°. При этом $TiCl_4$ и VCl_4 (возможно $VOCl_3$) отгоняются, а $ScCl_3$ и $CaCl_2$ остаются в печи. Дистиллят очищают повторной отгонкой и выделяют V адсорбцией на поверхности металлич. Cu, помещенной в кипящую смесь хлоридов. Cu-пластинку обмывают CCl_4 и снимают с нее V^{48} вместе с небольшим кол-вом Cu растворением в 1 *M* HCl. Cu отделяют осаждением в виде CuS, последнюю отфильтровывают, а фильтрат упаривают досуха, остаток растворяют в 0,1 *M* $H_2C_2O_4$, насыщенной SO_2, и отделяют V от примесей Sc^{46} и Ti ионным обменом последовательно на двух колонках со смолой дауэкс-1. $H_2C_2O_4$ в р-ре продукта разрушают действием H_2O_2. Выход V ~80%. Sc^{46} извлекают, промывая печь 6 *M* HCl. К промывной жидкости добавляют $H_2C_2O_4$ и р-р упаривают досуха. Остаток растворяют в 0,1 *M* $H_2C_2O_4$ и выделяют Sc^{46} ионным обменом. Радиохим. чистоту Sc^{46} и $V^{48,49}$ проверяют по кривым распада и исследованием спектра γ-излучения. В. Левин

69976. **Выделение технеция-99*m* без носителя методом нарушения химических связей при β-распаде. Нефедов В. Д., Торопова М. А.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 231—234

Из MoO_3, облученной медленными нейтронами, получали $MoCl_5$, а затем $Mo(CO)_6$ (I), который очищали перегонкой с водяным паром и возгонкой. 100 *мг* **I**, выдержанного для накопления Tc^{99m} из Mo^{99}, растворяли в 10 *мл* хлороформа или эфира, р-р экстрагировали 10 *мл* дважды дистилл. воды, водн. слой трижды

промывали органич. р-рителем. Tc^{99m} извлекается на 98—99%. И. Звара

69977. **Коэффициенты обогащения изотопов хлора и серы при равновесии жидкость — пар для Cl_2, HCl, CH_3Cl, H_2S, SO_2. Гвердцители И. Г., Гагуа Т. А., Николаев Ю. В.,** Атомная энергия, 1958, **4,** № 3, 294—296

Коэффициент обогащения (k) изотопов Cl^{35} и Cl^{37} для Cl_2 (I), HCl (II) и CH_3Cl (III), а также S^{32} и S^{34} для H_2S (IV) и SO_2 (V) определяли методом исчерпывающей ректификации этих в-в с естественным изотопным составом на колонке (К) с известным числом теоретич. тарелок n. Мельхиоровая трубка длиной 1,5 *м* (для изотопов Cl) и 1 *м* (для изотопов S), внутренним диам. 7,6 *мм*, заполненная колечками внутренним диам. 1,2 *мм* из 0,25 *мм* константановой проволоки, промытой и протравленной царской водкой, окружена вакуумной рубашкой, давление в которой $\sim 10^{-4}$ *мм* рт. ст.; внешнюю стенку рубашки охлаждали до рабочей т-ры процесса перегонки. Градуировку К проводили при ректификации BF_3, для которого известен коэф. однократного разделения ($\alpha = 1{,}0082$ при $-103°$ и давлении BF_3 630 *мм* рт. ст.); определенное таким путем значение n считали неизменным для всех остальных в-в. Для I при $-36°$ максим. k $1{,}05 \pm 0{,}01$; $\Delta p/p_2 = 0{,}0004—0{,}0002$, где $\Delta p = p_1 - p_2$, p_1 и p_2 — давления насыщ. паров легкого и тяжелого типа изотопич. молекул соответственно; вычисленная разность т-р кипения изотопных разновидностей $\Delta T = 0{,}004—0{,}009$. Для II при $-88°$ максим. k $1{,}08 \pm 0{,}01$; $\Delta p/p_2 = 0{,}0006—0{,}0004$; $\Delta T = 0{,}007—0{,}10$. Для IV при $-60°$ максим. k 1,1; $\Delta p/p_2 = 0{,}001—0{,}0008$; $\Delta T = 0{,}020—0{,}016$. В случае III и V в пределах точности измерений разделения изотопов не обнаружено. При увеличении уд. скорости пара через К от 7,5 до 25,2 $см^3 \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$ n уменьшается лишь от 96 до 72. В. Любимов

69978. **Разделение изотопов при нестационарном молекулярном течении. Синельников К. Д., Иванов В. Е., Сафронов Б. Г., Азовский Ю. С., Асеев Г. Г.,** Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, **34,** № 2, 327—330 (рез. англ.)

Изучали изменение изотопного состава Hg при нестационарном мол. течении ее пара через Fe-трубку длиной 4500 *мм*, диам. 6 *мм*, согнутую в виде цилиндрич. спирали диам. 160 *мм*, соединенную одним концом со стальной ампулой с Hg, другим — с ионным источником масс-спектрометра типа МС-2. Трубку промывали HCl, конц. HNO_3 и водой и в течение нескольких суток откачивали при 450—550° до высокого вакуума ($1—2 \cdot 10^{-7}$ *мм* рт. ст. при 20°), затем пропускали пары Hg при давл. $\sim 10^{-5}$ *мм* рт. ст. и измеряли интенсивность ионного тока I_{198} и отношение $\beta = I_{198}/I_{204}$ для изотопов Hg^{198} и Hg^{204}. После установления стационарного потока $\beta_0 = const$ ток пара Hg прекращали и, нагревая Fe-трубу, измеряли β десорбируемой с ее стенок Hg. В течение первых ~ 8 час. после начала пропускания Hg через трубку $\Delta = (\beta - \beta_0)/\beta_0$ снижается, достигая нуля (стационарный поток); при десорбции Hg $\Delta < 0$. Такую же картину наблюдали при работе с Cu-трубкой. На поверхности стеклянной трубки адсорбция Hg оказалась исчезающе малой. Эксперим. и теоретич. (Clausing P., Ann. phys., 1930, 7, 489) значения Δ хорошо совпали. Среднее время адсорбции Hg на Fe $\tau_e{}^{198} = 3{,}4 \cdot 10^{-2}$ сек., $\tau_e{}^{198}/\tau_e{}^{204} = 1{,}008$ для т-ры 293° K и $\tau_e{}^{198} = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ сек. для т-ры 563° K. Теплота адсорбции Hg на Fe $\sim 1{,}5 \cdot 10^3$ *кал/моль*. В. Любимов

69979. **Об удалении радона из растворов солей радия. Миранда** (On the de-emanation of a radium solution. **Miranda** H. A.), J. Atmos. and Terr. Phys., 1958, **12,** № 1, 80—83 (англ.)

Описан метод удаления Rn из р-ров солей Ra. Свободный от Rn газообразный N_2 барботирует при атмосферном давлении и комнатной т-ре через р-р соли Ra объемом 400 *мл* со скоростью 1 *л/мин* и затем пропускается через осушитель и ионизационную камеру. Пропускание 52 *л* N_2 обеспечивает выделение Rn из р-ра на 99,1%. Л. Солодихина

69980. **Отделение радия от платины, золота и серебра с целью переработки старых клинических радиевых препаратов. Веберсик** (Trennung des Radiums von Platin, Gold und Silber zur Umarbeitung alter klinischer Radiumpräparate. **Vebersik** Vlastimil), J. prakt. Chem., 1958, **6,** № 1, 25—30 (нем.)

Для отделения Ra от Pt растворяют Pt-контейнеры с Ra в 50 *мл* кипящей царской водки (ЦВ). Полученный р-р выпаривают на водяной бане досуха, остаток растворяют в 50 *мл* воды, добавляют 50 *мл* HCOOH и кипятят р-р для выделения Pt-черни, которая по истечении 45 мин. приобретает крупнозернистую структуру. Для растворения $RaSO_4$ приливают 30 *мл* 5%-ного комплексона III (I) в аммиаке (II), кипятят 40 мин., отфильтровывают Pt-чернь, многократно промывают осадок 1%-ным р-ром I в II и горячей водой, а затем подкисляют р-р уксусной к-той по метиловому красному. Выпавший осадок $RaSO_4$ настаивают при кипении р-ра 6 час., отфильтровывают и промывают 1%-ным $(NH_4)_2SO_4$ ($RaSO_4$ отделяется от RaD, RaE и RaF). Для отделения Ra от Au растворяют контейнер с препаратом в 40 *мл* кипящей ЦВ. Р-р выпаривают на водяной бане досуха, растворяют остаток в 20 *мл* воды + 50 *мл* 5%-ного р-ра I, кипятят и отстаивают выделившийся осадок Au в течение 3 час. Затем сильно подщелачивают смесь добавлением II и кипятят 40 мин. при периодич. добавлении II для растворения $RaSO_4$. Осадок Au отфильтровывают, промывают горячим 1%-ным р-ром I в II и горячей водой, а из фильтрата и промывных вод осаждают $RaSO_4$ вышеописанным способом. Ra в Ag-контейнерах растворяют в 20 *мл* конц. HNO_3 и после 10 мин. кипячения выпаривают р-р досуха, растворяют остаток в 20 *мл* воды + 30 *мл* 5%-ного р-ра I и II и кипятят р-р 30 мин при периодич. добавлении II. После подкисления р-ра уксусной к-той по метиловому красному выпадает $RaSO_4$, который после кипячения становится крупнозернистым. После 6 час. отстаивания осадок отфильтровывают и промывают 1%-ным $(NH_4)_2SO_4$. Из фильтрата действием 1%-ного KJ осаждают AgJ и выпавший осадок отфильтровывают. Фильтрат содержит RaD, RaE и Po. Потери Ra при его выделении по описанным методам, как правило, не превышают 1%. Н. Полянский

69981. **Новый метод радиохимического анализа с применением полярографии. Лав** (New techniques in radiochemical determinations. using polarographic methods. **Love Daniel** L.), Analyt. chim. acta, 1958, **18,** № 1—2, 72—80. Discuss., 80 (англ.)

Описан метод выделения радиоактивных ионов из смеси и их определения при помощи полярографии. Если в данной среде ион восстанавливается электрохимически до нулевого заряда при определенном потенциале, то он образует при этом потенциале амальгаму на поверхности Hg-капли. Определенное (ничтожно малое) кол-во радиоактивных ионов уносится каплями ртути; их активность может быть измерена обычными методами, а излучение исследовано при помощи γ-спектрометра. Описана конструкция полярографич. ячейки для данного метода. Капля Hg, образовавшаяся в анализируемом р-ре, падает через слой CCl_4 и удаляется из ячейки в пробирку. После удаления CCl_4 γ-активность Hg измеряют

непосредственно, а β-активность — после смывания разб. HCl и нанесения на счетные тарелочки. На примере Co^{60} показано, что скорость полярографич. восстановления чрезвычайно разбавленного Co^{60} и больших конц-ий Co одна и та же. Поэтому для анализа этим методом не нужен носитель. Из равновесной смеси Zr^{95}-Nb^{95} количественно выделен Zr^{95}; активность выделенной амальгамы оказалась пропорциональной кол-ву Zr^{95} в р-ре. Присутствие Ce^{144} — Pr^{144}, Ru^{106}, Cs^{137}, Be^7 и Co^{60} не мешало определению Zr^{95}. Из равновесной смеси Ru^{106}-Rh^{106} выделен Rh^{106}, содержавший ~ 2% примеси Ru^{106}, и определен $T_{1/2}$ Rh^{106}, равный 29,3 ± 0,65 сек. Из смеси продуктов деления 6-месячной выдержки выделены в р-ре HCl изотопы Ru. Автор указывает на возможность выделения описанным методом большого числа других элементов. В. Левин

69982. **Радиохимические определения долгоживущих продуктов деления в природных материалах. Меррит** (Radiochemical analysis for long-lived fission products in environmental materials. Merritt W. F.), Canad. J. Chem., 1958, **36**, № 3, 425—428 (англ.)

Описывается метод радиохим. анализа проб почвы, воды и т. п. на Ru^{106}, Sr^{90}, Cs^{137} и Ce^{144}. К анализируемому образцу добавляют носители и сплавляют его при 550° с KOH, KNO_3 и K_2CO_3. Ru и Cs извлекаются водой, а Sr и Ce остаются в сплаве. Ru окисляют KJO_4 и экстрагируют CCl_4 в виде RuO_4 при pH 7—4 и реэкстрагируют 6 н. HCl; Cs сорбируют из щел. р-ра на катионообменной смоле Duilite C-3 в Li-форме, удаляют K элюированием LiOH, затем Li элюированием 0,2 н. HCl и вымывают Cs 6 н. HCl. Оставшуюся часть сплава растворяют в к-те, отделяют кремнекислоту и выделяют Ce осаждением в виде гидроокиси, а Sr в виде карбоната. Затем следует очистка Ce осаждениями сначала в форме CeF_3, затем в виде $Ce(JO_3)_4$ и отделение Ca от Sr экстракцией спирто-эфирной смесью и Ba осаждением из спирт. солянокислого р-ра. Н. Попов

69983. **Определение содержания тяжелой воды в ее смеси с нормальной водой. Форшт** (Stanovení obsahu těžké vody ve směsi těžké a normální vody. Fořt Aleš), Českosl. časop. fys., 1957, **7**, № 6, 740—744 (чешск.)

Определение проводилось с помощью интерферометра Цейсса в диапазоне конц-ий 2—50% D_2O. При использовании длинных кювет можно достичь точности измерения малых конц-ий, достаточной для применения этого метода для контроля произ-ва D_2O. И. Звара

69984. **Применение счетчиков с наружным катодом для определения трития. Монфёга** (Observations sur l'emploi des compteurs à cathode externe pour le dosage du tritium. Monfeuga Suzanne), Mikrochim. acta, 1958, № 2, 177—180 (франц.; рез. нем., англ.)

Применяя Г.— М.-счетчик типа Мазе для определения трития в органич. в-вах, автор наблюдал 3 вида помех; от присутствия следов O_2 и паров Hg и от изменения поверхности стеклянной оболочки счетчика. Указаны меры предотвращения ошибок. Д. Агеева

69985. **Делительная трубка. XXI. Делительная трубка с вольтовой дугой. Клузиус, Шумахер, Фишер** (Das Trennrohr. XXI. Ein Lichtbogentrennrohr. Clusius K., Schumacher E., Fischer A.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, **15**, № 1—6, 14—21 (нем.)

В термодиффузионной делительной трубке (ДТ) нить, натянутая по оси («горячая стенка»), заменена вольтовой дугой, создаваемой между аксиально расположенными Fe-электродами диам. 2 *мм* с помощью повышающего трансформатора мощностью 1 *квт*; сила тока в цепи дуги 28 *ма*. Длина ДТ 1 *м*, оптимальный диам. 10—20 *мм*, давление газа 150—400 *мм* рт. ст., т-ра охлаждаемой циркулирующим $C_2H_2Cl_4$ стенки 350° K, эффективная т-ра плазмы в дуге ~3000° K. Равновесное состояние в ДТ достигается за ~ 4 мин., что установлено отбором проб газа из верхнего и нижнего концов ДТ и анализом их на масс-спектрометре. Проведено разделение смеси $Ar + N_2$ и изотопов Ne^{20} и Ne^{22}; характеристич. длина ДТ соответственно равна для этих в-в 37 и 650 *см*; логарифм. коэф. разделения пропорционален длине вольтовой дуги. Установлено, что причиной разделения является эффект термодиффузии, а не электрич. процессы. Сообщение XX см. РЖХим, 1958, 42469. В. Любимов

69986. **Стабильные и нестабильные изотопы. Туркевич** (Stable and unstable isotopes. Turkevich John), Combustion Boiler House and Nucl. Rev., 1958, **12**, № 118, 73—75 (англ.)

Обзор работ автора по применению стабильных и радиоактивных изотопов для изучения механизма некоторых гетерог. каталитич. р-ций. Библ. 21 назв. В. Любимов

69987. **Применение радиоактивного углерода. Врис** (Toepassingen van radioactieve koolstof. Vries Hl. de), Verslag. Koninkl. nederl. akad. wet. Afd. natuurkunde, 1958, **67**, № 3, 49—52 (гол.)

69988. **Определение возраста горных пород рубидий-стронциевым методом. Эвальд, Фелькель, Хебеда, Кохер** (Über Altersbestimmungen von Gesteinen nach der Rubidium-Strontium-Methode. Ewald H., Felkel G., Hebeda E., Kocher H.), Z. Naturforsch., 1958, **13a**, № 3, 235 (нем.)

Для установления возраста образца микроклина (полевого шпата) (I) из Швеции по Sr-Rb-методу было спектрографически определено отношение содержаний обоих элементов в I, оказавшееся равным Sr : Rb = (10,9 ± 0,2) · 10^{-3}. Фотометрировались линии Sr I 4607 и Rb I 4201. Возбуждение спектра производилось в фотовольтаячейке (Löbell D., Z. Angew. Phys., 1952, **4**, 462). На ячейку подавалось напряжение 72 *в*. В ячейку вводились р-ры хроматографически выделенных Sr- и Rb-фракций I в 0,3 *M* KCl. Исходя из отношения Sr : Rb и из масс-спектрометрически измеренного отношения Sr^{87} : Sr в I (0,745 ± 0,006), авторы определили возраст I, равный (2,08 ± 0,04) · 10^9 лет. Б. Каплан

69989. **Замедлители [нейтронов] и тяжелая вода. Такамацу,** Chemistry (Japan), Кагаку, 1957, **12**, № 8, 602—611 (японск.)

69990. **Изучение водного баланса при помощи тяжелой воды (окиси дейтерия). 1. Метод анализа (температурно-поплавковый метод). Хориути, Овада, Фудзии, Цутида, Хакоиси, Фунаути** (Horiuchi Kazuya, Owada Kunio, Fujii Toru, Tsuchida Tadabumi, Hakoishi Kaneo, Funauchi Toshio), Нихон эйсэйгаку дзасси, Japan. J. Hyg., 1957, **12**, № 3, 220—225 (японск.)

См. также: Получение 70286. Ядерные св-ва 69702—69713. Изотопные эффекты 69730, 69788, 70102, 70118, 70222, 70753. Изотопный обмен 70100, 70109, 70215. Применения в исслед.: кинетики и механизма р-ций 69959, 70005, 70210, 70751, 70755—70757; строения хим. соединений 70325; в физ.-хим. исследованиях 69891, 70024, 70051; в биохимии C^{14} 27079Бх, 27092Бх, 27289Бх, 27323Бх, 27381Бх, 27848Бх; N^{15} 28055Бх; Na^{22} 27908Бх; Na^{24} 27574Бх; P^{32} 27116Бх, 27201Бх, 27251Бх, 27340Бх, 27568Бх, 27796Бх, 27833Бх, 28203Бх, 28443Бх; S^{35} 27298Бх, 27342Бх, 27788Бх, 27868Бх; Ca^{45} 27770Бх, 27909Бх; Co^{60} 27262Бх; Sr^{85} 27966Бх; Sr^{90} 27945Бх, 27946Бх; J^{131} 27105Бх, 27291—27294Бх, 27493Бх, 27773Бх, 27995—27997Бх, 28116Бх, 28167Бх, 28224Бх; La^{140}

27938Бх; Hg^{203} 28434Бх; Bi^{210} 27776Бх; общие вопросы: 26997Бх, 27290Бх, 27392Бх, 27821Бх, 27914Бх, 27934Бх, 28141Бх, 28143Бх, 28157Бх, 28164Бх, 28194Бх, 28432Бх; в пром-сти 71091, 71331; в аналитич. химии 70482, 70526, 70531, 70633. Хим.-технол. вопросы ядерной техники 71325, 71334. Изотопы в геохимии и космохимии 70363, 70386, 70387, 70397, 70454. Защита от излучений 71288, 71290—71292, 71591. Радиоактивн. отходы 71274. Аппаратура для работы с изотопами 70653, 70692—70694, 70725

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редакторы *Д. Л. Агеева, В. А. Соколов*

69991. **Об одном экстремальном свойстве свободной энергии.** Коппе (Eine Eztremaleigenschaft der freien Energie. Koppe H.), Z. Phys., 1958, **150**, № 1, 64—66 (нем.)

Доказана теорема: если в статистич. сумме заменить собственные значения оператора Гамильтона диагональными элементами в произвольном представлении, то получающаяся величина не может быть больше свободной энергии, так что $F = -kT \ln \Sigma n \exp(-\varepsilon_n/kT) \leqslant -kT \ln \Sigma n \exp(-\eta_n/kT)$, где ε_n — собственные значения некоторого эрмитовского оператора H, $\eta_n = (\Phi_n, H\Phi_n)$ (Φ_n — функции произвольной ортогональной системы). В. Цукерман

69992. **О частных производных основных термодинамических функций в переменных T и P. Баженов М. Н., Сутюшева Ш. Ш.,** Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 4, 778—781

При исследовании процессов термодинамич. методами приходится пользоваться частными производными основных термодинамич. функций при различных изопроцессах. Число таких производных весьма велико. Составлена вспомогательная таблица, включающая параметры: давление P, уд. объем v, т-ру T, уд. энтропию S, внутреннюю энергию U, энтальпию H, свободную энергию F и термодинамич. потенциал Φ. С помощью этой таблицы простым делением можно найти любое из всех возможных частных производных 1-го порядка, напр. $(\partial H/\partial P)_S$, $(\partial S/\partial P)_H$, $(\partial S/\partial F)_V$ и др., в переменных T и P, в том числе термодинамич. ур-ния Максвелла. Таблица облегчает решение задач хим. и технич. термодинамики, анализ теплотехнич. диаграмм, а также нахождение частных производных термодинамич. функций 2-го порядка. А. Золотаревский

69993. **Полезная работа и уменьшение свободной энергии в неизобарических самопроизвольных изменениях.** Дейвидсон (Net work and free energy decrement in non-isobaric spontaneous changes. Davidson Arthur W.), Trans. Kansas Acad. Sci., 1957, **60**, № 4, 441—447 (англ.)

Полезная работа равна убыли свободной энергии не только в процессе действительно изобарическом, на всем протяжении которого давление (p) остается постоянным повсюду, но и в таком, где p каждого из реагирующих в-в и продуктов р-ции остаются постоянными в течение всего процесса, но не обязательно одинаковыми между собой. Это заключение справедливо и для переноса одного газа из области с большим p в область с меньшим p, и для хим. р-ции, где каждый реагент и каждый продукт р-ции поддерживается при постоянном p. Напр., изотермич. продавливание сквозь пористую перегородку смеси реагирующих газов так, что до перегородки при определенном (большем) p находятся реагенты, а после перегородки при постоянном p находятся продукты р-ции В. Г.

69994. **О преобразовании *GW*. Ланский** (O transformaci *GW*. Lánský Miloš), Aplikace mat., 1957, **2**, № 6, 444—468 (чешск.; рез. русск., англ.)

Исходя из приближенного выражения (через конц-ии) закона действующих масс посредством *GW*-преобразования, решается вопрос о существовании и однозначности хим. равновесия общей системы гетерог. р-ций. Доказательство ведется методами линейной алгебры и теории групп. Вводятся 2 конечно-мерных полуупорядоченных пространства K и K^*. Число молей соединений изображается координатами пространства K, а число грамм-атомов, входящих в состав этих соединений,— координатами пространства K^*. Часть линейного многообразия, порожденная единицами при отображении K в K^* называется *GW*-областью, а соответствующее преобразование — *GW*-преобразованием. Результаты теории иллюстрируются двумя примерами. В. Аносов

69995. **Величина, аналогичная постоянной Трутона. Джакалоне** (A quantity analogous to Trouton's constant. Giacalone A.), Nature, 1957, **178**, № 4544, 1246—1247 (англ.)

Показано, что величина λ(исп.)/P(V(пар) — V (жидк.)), где λ(исп.) — теплота испарения, P — давление на кривой равновесия пар — жидкость, V(пар) и V(жидк.) — мол. объемы пара и жидкости, является одинаковой для всех в-в в соответственных состояниях. Для нормальной точки кипения (P = 1 *атм*) эта универсальная постоянная оказывается примерно равной половине постоянной Трутона λ(исп.)/T(кип.), где T(кип.) — т-ра нормальной точки кипения. В. З.

69996. **Соответствие для некоторых кристаллов в точках плавления. Гопал** (Correspondence in some crystalline solids at their melting points. Gopal Ram), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 4, 406—409 (англ.)

См. РЖФиз, 1958, 3184.

69997. **Уравнение состояния для цинка, кадмия и магния. Шивананда-Толпади** (Equation of state of zinc, cadmium and magnesium. Shivananda Tolpadi S.), Proc. Phys. Soc., 1958, **71**, № 5, 742—748 (англ.)

Выведено ур-ние состояния для кристаллов, принадлежащих к гексагон. системе, дающее возможность производить вычисления по эксперим. данным для теплоемкости, коэф. термич. расширения и упругих констант. Примененный метод аналогичен методу Дэйлана для куб. кристаллов (Dayal B., J. Chem. Phys., 1950—1951, **18**, 1302). Показана зависимость от т-ры и давления средних констант Грюнайзена для Zn, Cd и Mg. Ур-ние состояния, при выводе его в предположении, сделанном Грюнайзеном о 2 характеристич. т-рах Дебая, соответствующих колебаниям, перпендикулярным и параллельным гексагон. оси, не согласуется с эксперим. данными Бриджмена. А. Золотаревский

69998. **Расчет сверхзвукового сопла и вычисление показателя изоэнтропы для газов, в которых происходит химическая реакция. Эдзе** (Design of supersonic expansion nozzles and calculation of isentropic exponent for chemically reacting gases. Edse R.), Trans. ASME, 1957, 79, № 7, 1527—1535 (англ.)

Дан метод расчета среднего показателя изоэнтропы (ПИ) для газов постоянного состава, но с теплоемкостью, зависящей от т-ры. Три метода расчета дают мало различающиеся значения. Рассмотрены в общем виде и на примере диссоциации водорода методы расчета средней теплоемкости и ПИ для газовых смесей, в которых происходят хим. р-ции. В этом случае ПИ

сильно отличается от обычной величины $\gamma = c_p/c_v$. Показано, что для точного расчета сверхзвукового сопла необходимо составлять для реагирующей газовой смеси диаграмму энтропия — т-ра и энтальпия — т-ра. А. Лихтер

69999. **Процесс Джоуля — Томсона при сжижении гелия.** Браун, Дин (Joule-Thomson process in the liquefaction of helium. Brown Edmund H., Dean John W.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1958, **60**, № 3, 161—168 (англ.)

Для уд. энтальпии гелия $h(P, T)$ введена безразмерная нормализованная коррелирующая функция w, определяемая ур-нием $w(P, T) = [h(P, T) - h_0(P)]/h^0(T)$, где $h^0(T) = h(0, T)$, $h_0(P) = h(P, 0)$. Исследована зависимость w от давления и т-ры, представленная на диаграммах $P - w$ и $T - w$. С помощью функции w рассмотрены литературные данные по энтальпии He. Подтверждена правильность термодинамич. данных, полученных для He при низких т-рах ранее (Zelmanov J. L., J. Phys. USSR, 1944, 8, 135). На основе рассмотрения теплового баланса процесса Джоуля — Томсона выведены ур-ния для определения сжижаемой доли газа (α), проходящего через вентиль Джоуля — Томсона. Даны графики зависимости $\alpha - P$ с нанесением изотерм 4—20° K при различных значениях коэф. полезного действия η процесса. А. Золотаревский

70000. **Теплота гидратации сульфата натрия. Низкотемпературная теплоемкость и энтропия декагидрата сульфата натрия.** Бродейл, Гиок (The heat of hydration of sodium sulfate. Low temperature heat capacity and entropy of sodium sulfate decahydrate. Brodale G., Giauque W. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2042—2044 (англ.)

Теплота растворения (ΔH_p) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (**I**) и теплоты разбавления р-ров **I** измерены при 25° C и табулированы. Для конечного состояния $Na_2SO_4 \cdot \infty H_2O$ $\Delta H_p = 18\,989 \pm 20$ *кал/моль*. Теплоемкость **I** (c_p) измерена в ранее описанном калориметре (Giauque W. F., Archibald R. C., J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 561) и табулирована в интервале 15—300° K (шаг 5—10°). Теплота превращения при 32,384° C равна $18\,873 \pm 20$ *кал* на 1 моль **I**. Из результатов измерений и литературных данных вычислены при 25° C теплота (ΔH), свободная энергия (ΔF) и энтропия (ΔS) р-ции $Na_2SO_4 + 10H_2O$(газ) = **I**; $\Delta H = -124\,749$ *ккал/моль*, $\Delta F = -21\,795$ *кал/моль*, $\Delta S = -345{,}31$ энтр. ед. Рассчитана энтропия **I** $S_{298 \cdot 15} = 141{,}46$ энтр. ед. Разность $S_{298 \cdot 15} - \int^{298,15} c_p d \ln T$, равная 1,51 энтр. ед., указывает, что **I** обладает при 0° K остаточной энтропией. В. Колесов

70001. **Энергетика боранов. V. Предсказание теплот образования. Взаимопревращения гидридов бора.** Бауэр (Energetics of the boranes. V. Prediction of heats of formation. Interconversion of the hydrides of boron. Bauer S. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 2, 294—298 (англ.)

Предложена система энергий бороводородов, основанная на рассмотрении энтальпий р-ций гидрирования элементарного бора: 50B(тв.) + $75H_2$(газ) = $(50/n)$ B_nH_{n+p}(газ) + $24(2 - p/n)H_2$(газ) (на моль элементарных ячеек), до гидридов, для которых известны теплоты образования: B_2H_6, B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$. На графике зависимости $\Delta H°$ этой р-ции от $50(1 + p/n)$ точки для перечисленных гидридов и B ложатся на плавную кривую. Интерполяцией по этой кривой предсказаны $\Delta H°$(обр.) (298°) для газообразных B_4H_4 8,3; B_4H_{10} 13,9; B_5H_{11} 16,5; B_8H_{14} 23,5; B_6H_{10} 17,2; $B_{12}H_{12}$ 24,7, хорошо совпадающие с предсказанными ранее на основе энергий связей. Показано, что для в-в с двухэлектронными связями (углеводородов) точки зависимости $\Delta H°$ р-ций 50C(тв.) + $100H_2$(газ) = $(50/n)$ C_nH_{2n+p}(газ) + 25 $(2 - p/n)H_2$(газ) от соотношения H : C не ложатся на плавную кривую, так что наличие такой плавной зависимости характерно только для гидратов B, поскольку у них при гидрировании нарушение электронного окружения в элементарном B компенсируется образованием новых связей с H, а положительные $\Delta H°$(обр.) обусловлены потерей связей H—H. Энтропии B_2H_6, B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$ ложатся на плавную кривую, проходящую ниже, чем для алканов, так как в последних есть внутреннее вращение, которого нет у бороводородов. Интерполяцией по этой кривой предсказаны S (298°) для B_4H_4 61,5; B_4H_{10}63—70; B_5H_{11} 67—71; B_8H_{14} 77,30; B_6H_{10} 69,60; $B_{12}H_{12}$ 88,80 и найдены свободные энергии р-ций взаимопревращения бороводородов (для 11 р-ций). Предыдущ. сообщение см. РЖХим, 1958, 52884. М. Дяткина

70002. **Теплоты горения некоторых органических соединений, содержащих хлор.** Синк, Сталл (Heats of combustion of some organic compounds containing chlorine. Sinke G. C., Stull D. R.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 4, 397—401 (англ.)

В калориметре конструкции, подобной описанной ранее (Hubbard W. N. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3259), с самоуплотняющейся, выложенной внутри платиной, бомбой измерены теплоты горения 1,2-дихлорэтана (**I**), *о*-дихлорбензола (**II**), 2,5-дихлорстирола (**III**), пентахлорфенола (**IV**), гексахлорбензола (**V**), 1,1-дихлорэтилена (**VI**), поливинилхлорида (**VII**), поли-1,1-дихлорэтилена (**VIII**). Для восстановления свободного хлора в Cl^- применялся р-р мышьяковистой к-ты. Из эксперим. данных рассчитаны стандартные энтальпии образования (в *ккал/моль*; для **VII** и **VIII** в *ккал* на 1 *моль* мономера): для жидкого состояния **I** $-39{,}6 \pm 0{,}4$, **II** $-4{,}4 \pm 0{,}3$, **III** $+8{,}3 \pm 0{,}4$, **VI** $-6{,}0 \pm 0{,}3$; для твердого состояния **IV** $-70{,}6 \pm 0{,}7$, **V** $-31{,}3 \pm 1{,}0$, **VII** $-24{,}0 \pm 0{,}4$, **VIII** $-22{,}6 \pm 0{,}3$. Рассчитаны энтальпии полимеризации при 25° в *ккал/моль* газообразного винилхлорида ($-31{,}5 \pm 0{,}6$) и жидкого **VI** ($-18{,}0 \pm 0{,}7$). А. Воробьев

70003. **Теплота образования моноокиси серы.** Дьюинг, Ричардсон (The heat of formation of sulphur monoxide. Dewing E. W., Richardson F. D.), Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, № 5, 679—684 (англ.)

Экспериментально исследовано равновесие р-ций $S_2 + 2SO_2 = 4SO$ (1) при 1250° и $2SO_2 = SO + SO_3$ (2) при 1500°. При изучении р-ции (1) смесь газов SO_2 и N_2 продувалась через расплавленную S и затем пропускалась над расплавленным Ag. Равновесное давление пара S определялось с точностью ±1,5—2% по кол-ву S, содержащейся в Ag. Выделившаяся при нагревании Ag до 1350° SO_2 поглощалась р-ром ацетата аммония с последующим титрованием 0,1 н. р-ром йода. Константа равновесия $K_1 = p^4(SO)/p^2(SO_2) \cdot p(S_2) = 4{,}22 \cdot 10^{-8}$. При изучении р-ции (2) смесь SO_2 и O_2 пропускалась над расплавленным силикатом Ca. Равновесное давление SO_3 определялось по кол-ву сульфата, образовавшегося в плаве в течение опыта. Рассчитана константа равновесия р-ции $SO_2 = SO + {}^1/_2O_2$ (3) $K_3 = 2{,}12 \pm 0{,}36 \cdot 10^{-6}$ $атм^{1/2}$. Рассчитана энтальпия образования SO с использованием K_1, $\Delta H_0{}^0 = -15\,200$ *кал/моль* и K_3, $\Delta H_0{}^0 = -15\,400 \pm 300$ *кал/моль*. Из последней величины и энергии диссоциации кислорода (117 960 *кал*) рассчитана энергия диссоциации 2-атомной серы $82\,580 \pm 1300$ *кал*, что согласуется со значением 83 000 *кал*, полученным из спектроскопич. данных. О. Качинская

70004. **Теплоты образования галогенатов аммония и щелочных металлов.** Капустинский А. Ф., Щидловский А. А., Шидловская Ю. С., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 4, 385—388

В калориметре, сходном с уже описанным (Капустинский А. Ф., Яцимирский К. Б., Ж. физ. химии,

1949, **19**, № 12, 2191), измерены при 25° тепловые эффекты р-ций: HJO_3(крист.) + NH_3(aq.) = NH_4JO_3(aq.) (+10 *ккал*); NH_4JO_3(крист.) + aq = NH_4JO_3(aq.) (−7,6 *ккал*); $NaBrO_3$(крист.) + $6FeSO_4$(aq.) + $3H_2SO_4$ (aq.) = $3Fe_2(SO_4)_3$ (aq.) + 3NaBr (aq.) + $3H_2O$ (118,4 *ккал*). С использованием справочных данных рассчитаны теплоты образования NH_4JO_3(крист.) (94,0 ± 0,2 *ккал/моль*) и $NaBrO_3$(крист.) (76,8 ± ± 0,5 *ккал/моль*). Методом постоянных разностей оценены ве..ичины теплот образования галогенатов, перманганата, перйодата и селената аммония. А. Воробьев

70005. Вычисление констант равновесия для реакций между меченым метильным радикалом и метаном. Дейнтон, Айвин, Уилкинсон (Calculation of equilibrium constants for reactions between isotopically labelled methyl radicals and methane. Dainton F. S., Ivin K. J., Wilkinson F.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 9, 1204—1207 (англ.)

Используя литературные спектроскопические данные, авторы вычислили константы равновесия для р-ций $CD_3 + CH_4 = CD_3H + CH_3$; $CH_3 + CD_4 = CH_3D + CD_3$ и $CH_3 + {}^{14}CH_4 = CH_4 + {}^{14}CH_3$ при 300, 450 и 600° К. Результаты вычислений вместе с константами скорости первых двух прямых реакций позволили получить выражения для обратных реакций.

Резюме авторов

70006. Термическая диссоциация хромата кальция. Алексеев Н. В., Резухина Т. Н., Симанов Ю. П., Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 3, 580—584 (рез. англ.)

Статическим методом в высоковакуумной установке при 900—1030° изучалось равновесие диссоциации (Д) $CaCrO_4$. Рентгенографич. анализ продуктов восстановления и измерение давления Д показали, что процесс Д идет в одну стадию по ур-нию $^4/_3CaCrO_4 = {}^2/_3CaO + {}^2/_3CaO \cdot Cr_2O_3 + O_2$. Зависимость $\lg P$ от $1/T$ выражается ур-нием $\lg P$(*мм*) = $-13\,624/T + 12{,}416$. Хромит кальция получается в виде тетрагон. модификации. Уточнены параметры кристаллич. решетки $CaCrO_4$; получено *a* 7,244 ± 0,002, *c* 6,282 ± 0,002 A. Т. Резухина

70007. К вопросам термодинамики хлорирования окислов редкоземельных металлов газообразным хлором. Морозов И. С., Коршунов Б. Г., Докл. АН СССР, 1958, **119**, № 3, 523—525

Статическим методом исследовалась термодинамика р-ций типа $4MCl_3$ (тв.) + $3O_2$ (газ) ⇄ $2M_2O_3$ (тв.) + $6Cl_2$(газ) (1), где M — Sc, La, Nd, Sm. Равновесный состав газовой фазы определялся анализом газов, отбиравшихся непосредственно из реакционного пространства. Для достижения равновесия со стороны хлорид — кислород хлорид перегревался на 50—80° и после установления постоянного давления в системе т-ра быстро снижалась до требуемой. Хлорирование окислов и окисление хлоридов происходит без образования промежуточных продуктов. По величинам равновесных парц. давлений вычислены константы равновесия K_p р-ции (1); $\lg K_p$ линейно зависит от $1/T$. Значения K_p р-ции (1) для Sc, La, Nd, и Sm составляют соответственно: $3{,}762 \cdot 10^{-4}$ (250°), $1{,}478 \cdot 10^{-4}$ (274°), $8{,}857 \cdot 10^{-5}$ (270°), $7{,}406 \cdot 10^{-5}$ (290°); средние значения тепловых эффектов ΔH соответственно (в *кал*): 24 580 (260—364°), 25 230 (274—533°), 25 700 (270—615°), 25 520 (290—585°). С. Стефанюк

70008. Термодинамика реакций четыреххлористого титана с некоторыми металлами. Сергеев В. В., Цветн. металлы, 1956, № 11, 63—69

См. РЖМет, 1957, 9613.

70009. Графический метод расчета бинарных азеотропных смесей. Новикова К. Е., Натрадзе А. Г., Хим. пром-сть, 1958, № 2, 102—105

На основании литературных данных авторами установлено, что изменение давления (*P*, *мм* рт. ст.), т-ры кипения (*T*, °*K*) и состава (*X*, мол.%) азеотропа выражается прямой линией в пространстве, с координатами $\lg P$, $1/T$ и *X*. Определены ур-ния проекций этой прямой на 3 координатные плоскости: $X = A_1 \cdot (1/T) + C_1$, $X = A_2 \lg P + C_2$ и $\lg P = A_3(1/T) + C_3$, где $A_3 = A_1/A_2$ и $C_3 = (C_1 - C_2)/A_2$. Зная 2 проекции прямой, можно найти ее 3-ю проекцию и прямую в пространстве. Предложен графич. метод исследования бинарных азеотропов по азеотропным данным при двух давлениях, позволяющий определить азеотропные данные при любом давлении и конц-ии, в пределах которых возможно образование азеотропа, а также давления, при которых система становится неазеотропной. В качестве примера приведены результаты графич. исследования 5 бинарных органич. систем, образующих азеотропы. Дан приближенный метод исследования бинарных азеотропных смесей по азеотропным данным при одном значении давления, основанный на том, что прямые $\lg P - 1/T$ для различных систем имеют при соответствующем масштабе примерно одинаковый угол наклона, равный 45°. Сопоставление с эксперим. данными показывает, что погрешность в этом случае < 10%. А. Золотаревский

70010. Соотношение между давлением и температурой кипения и расчет молекулярной энтропии испарения. Иованович, Живойинов (Веза између притиска и температуре кључања и одређивање моларне ентропије испаравања. Јавановић Ђорђе, Живојинов Јованка), Зб. Маш. фак. Ун-т Београду, 1954—55 (1956), 154—159 (сербохорв.; рез. франц.)

См. РЖФиз, 1957, 27591.

70011. Исследование равновесия жидкость — пар в системе $(C_2H_5)_3N—H_2O$. Сторонкин А. В., Маркузин Н. П., Вестн. Ленингр. ун-та, 1958, № 4, 100—116

В системе триэтиламин (I) — вода (II) исследовано равновесие жидкость — пар при 15 и 35°. Парц. давления **I** и **II** определялись методом струи инертного газа. Общее давление пара над водн. р-рами **I** измерялось статич. методом. Обнаруженные при 15° расхождения между значениями парц. давлений **I**, измеренными методом струи и статич. методом, связаны с ассоциацией молекул **I** в газовой фазе согласно р-ции *z*(**I**) ⇄ [**I**]$_z$. Выведены ф-лы, которые позволяют для известного *z* вычислить истинные величины парц. давлений мономеров и полимеров **I**, а также константу ассоциации. Показано, что при 15° в паровой фазе, кроме р-ции полимеризации (с образованием димера), имеет место взаимодействие молекул **I** и **II** с образованием гидратов. Выведены ф-лы, позволяющие вычислять парц. давления **I** для случая образования в паровой фазе гидратов различного состава. Сделан вывод, что в парах системы **I**—**II** при 15°, кроме димера, присутствуют гидраты $(C_2H_5)_3N \cdot H_2O$ и $2(C_2H_5)_3N \cdot H_2O$; предполагается, что полугидрат образуется в значительно больших кол-вах. При 35° в парообразной фазе имеет место только образование указанных гидратов. С. Бык

70012. Давление пара и теплота испарения некоторых простых расплавленных электролитов. Блум, Бокрис, Ричардс, Тейлор (Vapor pressure and heat of vaporization of some simple molten electrolytes. Bloom H., Bockris J. O. M., Richards N. E., Taylor R. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 9, 2044—2046 (англ.)

Динамическим методом с точностью ±0,05 *мм* рт. ст. в указанных ниже интервалах т-р измерено давление пара расплавленных электролитов: NaBr (**I**) 870—1130°, AgCl (**II**) 1028—1260°, AgBr (**III**) 967—1224°, $ZnCl_2$ (**IV** 470—690°, $ZnBr_2$ (**V**) 428—650°, $CdBr_2$ (**VI**) 568—725°, CdJ_2 (**VII**) 500—655°, $PbBr_2$ (**VIII**) 563—860°,

и представлено ур-нием типа $\lg p = A - B/T$. Из эксперим. данных рассчитаны теплоты (ΔH) и энтропии (ΔS) испарения и т-ры кипения при 760 *мм* рт. ст. A, B, ΔH (*ккал/моль*), ΔS (энтр. ед.) и т-ры кипения соответственно равны: I 8,9567; 9686,7; 44,3 ± 0,6; 27,8 ± 0,4; 1594 ± 5; II 8,5974; 10 385,6; 47,5 ± 0,5; 26,1 ± 0,3; 1818 ± 5; III 8,7141; 10 366,9; 47,4 ± 0,5; 26,7 ± 0,3; 1778 ± 5; IV 9,5286; 6612,8; 30,2 ± 0,1; 30,4 ± ± 0,1; 995 ± 1; V 9,5473; 6192,9; 28,3 ± 0,1; 30,5 ± 0,1; 929 ± 1; VI 8,2523; 6011,3; 27,5 ± 0,2; 24,6 ± 0,2; 1120 ± ± 3; VII 8,8120; 6012,4; 27,5 ± 0,2; 27,1 ± 0,2; 1014 ± 2; VIII 8,8467; 6953,6; 31,8 ± 0,2; 27,3 ± 0,2; 1166 ± 3.

М. Козина

70013. **Изучение термодинамических свойств систем. Азотная кислота — вода и двуокись азота — азотная кислота. Потье** (Étude des propriétés thermodynamiques des systèmes. Acide nitrique — eau et péroxyde d'azote — acide nitrique. Potier A.), Ann. Fac. sci. Univ. Toulouse sci. math. et sci. phys., 1956 (1957), **20**, 1—98 (франц.)

При использовании нового графич. метода, позволяющего вычислять парц. давления из общих давлений на основании изотерм общее давление — состав, определены термодинамич. функции двух систем: $HNO_3 - H_2O$ и $NO_2 - HNO_3$. В результате исследования уточнены 2 новых метода получения конц. HNO_3 и чистой жидкой NO_2. Заново определены уд. веса и давления пара этих в-в и их смесей. Общие и парц. давления паров определены при 0 и 20° для системы HNO_3—H_2O и при —10, 0° и +10°, для системы HNO_3—NO_2. Эти данные дали возможность вычислить для смесей следующие термодинамич. функции: свободные энтальпии (свободные энергии Гиббса), энтропии, энтальпии (теплоты растворения с обратным знаком) и молярные объемы. Из резюме автора

70014. **Примерный расчет диаграммы свободной энтальпии тройной системы Fe — Mn — Si при 1600° K. Бонье** (Sur une estimation du diagramme d'enthalpie libre du système ternaire Fe—Mn—Si à 1600° K. Bonnier Etienne), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 18, 2617—2619 (франц.)

На основе известных термодинамич. данных для Fe—Mn и Fe—Si, используя диаграммы фазовых равновесий системы Fe—Mn—Si (Vogel R., Bedarff H., Arch. Eisenhüttenwesen, 1937, **10**, 581; Jänecke E., Vogel R., Arch. Eisenhüttenwesen, 1938, **11**, 409) и считая, что «правильный» характер двойных р-ров сохраняется и для тройных, автор построил диаграммы свободной энтальпии для системы Fe—Mn—Si. Активности Fe и Mn рассчитаны графически (Darken L. S., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 2909—2914). Свободная энтальпия образования соединения $Fe_{12}Si_{11}Mn_5$ найдена $\Delta G_{\text{n}}^{1600} = -9400$ *кал/г-атом*. Точность расчета ±5%.

Д. Агеева

70015. **Квази-фазы и закритические переходы. Семенченко В. К.**, Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота, Научно-техн. о-во цветн. металлургии, 1957, № 30, 37—46

Одна и та же фаза может проходить через состояния, хотя и устойчивые (т. е. для которых $\partial X_i/\partial x_i > 0$, где x_i — обобщенные термодинамич. координаты, а X_i — соответствующие им обобщенные силы), но резко отличающиеся степенью устойчивости, т. е. значениями $\partial X_i/\partial x_i$. В частности, в закрит. части диаграммы состояний системы жидкость — газ имеются области, в которых абс. величина $(\partial p/\partial v)_T$ и $(\partial T/\partial S)_p$, а следовательно, и устойчивость соответствующих этим значениям состояний резко падают. В закрит. области имеются линии максим. и миним. устойчивости, вдоль которых $(\partial^2 p/\partial v^2)_T = 0$, $(\partial^3 p/\partial v^3)_T \leq 0$; они соответствуют бинодали и спинодали докрит. области. Область слева от квазибинодали названа конденсированной квазифазой, справа — газообразной квазифазой; область внутри квазибинодали названа промежуточной фазой. Последняя отличается от метастабильной области диаграммы тем, что внутри нее граница устойчивости никогда не достигается и лабильной области (внутри спинодали) не существует. Квазифазы не могут быть в равновесии, а только в некоторых сопряженных состояниях, при которых изменение разности термодинамич. потенциалов этих квазифаз имеет экстремальное значение. Из этого условия получаются соотношения, внешне подобные ур-ниям Эренфеста, но знак Δ обозначает не скачок функции, а разность ее значений в обоих экстремумах. Ниже крит. точки эти соотношения переходят в ур-ние Клапейрона — Клаузиуса. Точка, в которой экстремумы двух сопряженных фаз совпадают, названа сверхкрит. точкой. Все выводы иллюстрируются на примере газа Ван-дер-Ваальса в закрит. области.

В. Урбах

70016. **Явления сосуществования в критической области. V. Гравитационный эффект в двойной жидкой системе анилин — циклогексан из наблюдений рассеяния света. Меррей, Мейсон** (Coexistence phenomena in the critical region. V. The gravity effect in the binary liquid system aniline-cyclohexane from light scattering. Murray F. E., Mason S. G.), Canad. J. Chem., 1958, **36**, № 3, 415—420 (англ.)

С целью изучения вертикального градиента конц-ии измерена прозрачность системы анилин — циклогексан при т-рах несколько выше критической. Не наблюдалось помутнения в каком-либо определенном месте трубки, откуда делается вывод об отсутствии вертикального градиента конц-ии, так как $(\partial c_1/\partial x)_T = BG(x)\lg(I_0/I)$, где c_1 — конц-ия анилина, B — константа, $G(x)$ — конечная функция от высоты сечения x, характеризующая особенности системы, I_0 и I — интенсивность падающего и проходящего света. Не обнаружено также появления вертикального градиента прозрачности в течение нескольких часов после прекращения размешивания, что также указывает на отсутствие градиента конц-ии. Это противоречит теоретич. представлениям Ивона (Yvon J. Fluctuations en densité. Actualités scientifiques et industrielles. No 542. Paris, Hermann et Cie, 1937), согласно которым $(\partial c_1/\partial x)_T = G(x)/(\partial\mu_1/\partial c_1)_{T,P}$, а $(\partial\mu_1/\partial c_1)_{T,P} \to 0$ в крит. точке. Изучена вариация помутнения с т-рой, которая такая же, как и в однокомпонентных системах: $\lg(I_0/I \approx (T - T_{\text{кр}})^{-1}$. Поскольку градиент конц-ии не обнаружен, наличие плоской вершины кривой сосуществования (Rice O. K., Rowden R. W., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1423) нельзя объяснить влиянием гравитации (авторы также определяли кривую сосуществования, но достигнутая точность измерений не позволяет сделать однозначный вывод о форме вершины этой кривой). Указывается, что важнейшие особенности крит. явлений можно объяснить взаимным диспергированием фаз. Часть IV см. РЖХим, 1956, 28454.

В. Урбах

70017. **Терминология фазовых переходов. Мак-Доналд** (Nomenclature ol phase transition. McDonald James E.), J. Chem. Educ., 1958, 35, № 4, 205—206 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 56365.

70018. **Теория оптимальных условий для фазовых превращений. Эйринг, Кагл, Кристенсен** (A theory of optimum conditions for phase transitions. Eyring Henry, Cagle F. W., Jr, Christensen Carl J.), Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1958, 44, № 2, 120—123 (англ.)

Активированные состояния, через которые соверша-

ется переход в-ва из одной твердой фазы в другую, рассматриваются как некоторые активные мостики в месте соприкосновения фаз. Это может привести к существованию оптимальных условий перехода, если при повышении т-ры наряду с обычным ускорением р-ции происходит усиление дезактивации мостиков. Если числа активных, дезактивированных и всех мостиков суть B_a, B_d и B_t ($B_t = B_a + B_d$), а константа равновесия между активными и дезактивированными мостиками $K' = B_d/B_a$, то $B_a = B_t/(1 + K')$, тогда скорость фазового превращения равна $v = B_t\lambda k(1 - 1/K)/(1 + K')$, где λ — смещение поверхности за счет нарастания единичного мол. слоя, а $K = k/k'$ (k и k' — константы скорости прямой и обратной р-ций перехода). Зависимость v от давления p дается выражением $v = B_t\lambda k_0 \exp \times$ $\times (-p\Delta V'/RT)[1 - K_0^{-1} \exp(p\Delta V/RT)]$, где $\Delta V'$ — разность мол. объемов дезактивированных и активных мостиков, ΔV — разность мол. объемов фаз, индекс 0 относится к нулевому давлению. Ф-ла проверена для тиоцианата аммония по данным Бриджмена; совпадение получается при $\Delta V' = -17$ *см³/моль*. Имеется также качеств. согласие для $AgNO_3$, где зависимость v от p более сложна. В. Урбах

70019. О существовании двух кристаллических модификаций тетрафторида циркония. К р е т ь е н, Г о д р о (Sur l'existence de deux variété cristallines du tétrafluorire de zirconium. C h r é t i e n André, G a u d r e a u Bernard), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 15, 2266—2268 (франц.)

Путем пиролиза в атмосфере инертного газа $(NH_4)_3ZrF_7$ получены 2 кристаллич. модификации ZrF_4 с т-рой перехода $405 \pm 5°$, что подтверждается данными термогравиметрии и рентгеновского анализа. С. Рубинчик

70020. Фазовые превращения в нормальных парафиновых углеводородах с длинными цепями. Н е ч и т а й л о Н. А., Р а в и ч Г. Б., Успехи химии, 1957, 26, № 6, 640—658

Обзор.

70021. Атмосферные ядра кристаллизации льда. С у л а ж (Les noyaux de congélation de l'atmosphère. S o u l a g e Guy), Ann. géophys., 1957, **13**, № 2, 103—134 (франц.; рез. англ.)

Изучались атмосферные частицы (Ч), являющиеся ядрами кристаллизации льда в переохлажд. водяных облаках с т-рой выше −20°, которые получались как остаток после сублимации кристаллов льда. Намечены 2 группы Ч в соответствии с их гляцогенной активностью (ГА). Наиболее важна группа 1, куда относятся Ч с восстановимой ГА; сюда входят кристаллические, пастозные и агломерированные Ч. Средний размер Ч 10 μ. Ч состоят в основном из нерастворимых в-в, растворимые примеси понижают ГА. Ч имеют земное происхождение, являясь Ч пыли, дыма или микроорганизмами. При повторных кристаллизациях ГА ядер меняется. К группе 2 относятся Ч с невосстановимой ГА, часть их может быть Ч группы 1, потерявшими ГА после того, как они уже являлись ядрами кристаллизации. Д. Агеева

70022. Образование газовых пузырей внутри твердых тел. Б а р н с (The formation of internal gas bubbles in solids. B a r n e s R. S.), J. Nucl. Energy, 1957, **5**, № 3-4, 301—319 (англ.)

Изучался процесс образования пузырей (П) газа внутри твердого полиметилметакрилата (I) при нагревании его выше 180° или при облучении потоком нейтронов. Найдено, что внутри образца I газовые П, образующиеся в результате его деполимеризации, формируются после некоторого скрытого периода (30, 10 и 5 мин. при т-рах 200, 230 и 250° соответственно), а затем увеличиваются в размерах со скоростью, зависящей от режима нагревания образца и внешнего давления. В слоях, близких к поверхности, благодаря диффузии газа П не образуются. Давление внутри П достигает 10—15 *атм*. Повышением внешнего давления можно предотвратить образование или уменьшить размеры имеющихся П. Образцы I, в которых газ образовался при нагревании, содержали на единицу объема постоянное число П (10^3 П в 1 *см³*). При предварительном облучении нейтронами число П в образце зависело от наличия в нем микротрещин и от режима последующего нагревания. Полученные результаты применены к рассмотрению процесса формирования газовых П в твердых телах и, в частности, к процессу образования включений Kr и Xe в металлич. U, образующихся при его делении. Рассмотрено ожидаемое поведение газов в облученном U. Вероятно, образование мелких П; ширина зоны, не содержащей газовых П, при 800° должна составить ~0,1 *мм*. Включения UO_2 действуют как зародыши. Л. Громов

70023. К теории равновесных конденсированных систем. I. Простые эвтектические системы. М а л и н о в с к и й (K teórii rovnovážnych mnohozložkových kondenzovaných sústav. I. Sústavy s jednoduchým eutektikom. M a l i n o v s k ý Milan), Chem. zvesti, 1958, **12**, № 1, 3—16 (словацк.; рез. русск., нем.)

Показано, что определенные сочетания из твердых фаз, существующих в данной системе, характеризуют структурные составляющие. Предложены термины: 1) характеристич. фигура (геометрич. место фигуративных точек сплавов, содержащих от 1 до ($k - 1$) структурных составляющих, где k — число компонентов системы); 2) элементарное кристаллизационное пространство (ЭКП), т. е. ($k - 1$)-мерное пространство на ($k - 1$)-мерной диаграмме состояния конденсированной системы из k компонентов, причем все сплавы, фигуративные точки которых находятся в этом пространстве, при затвердевании проходят один и тот же путь кристаллизации в смысле порядка выделения твердых фаз и поэтому в затвердевшем состоянии включают одни и те же структурные составляющие. ЭКП характеризуется как сочетание (без повторяющихся элементов) ($k - 1$)-го класса из некоторых определенных структурных составляющих в сплавах данной системы. Даны алгебраич. выражения для определения числа структурных составляющих и ЭКП диаграмм состояния конденсированных систем из k компонентов. В. Аносов

70024. К теории растворов металлоидов в металлах. Ж у р а в л е в В. К., Ж у х о в и ц к и й А. А., Сб. Моск. ин-та стали, 1958, 38, 226—244

Опыты проводились на системах Fe-S, Fe-C-S, Fe-Si-S и Fe-P-S. Определялся коэф. термодинамич активности серы при различных ее конц-иях и добавках C, Si и P. Измерялось кол-во серы, меченной S^{35}, переходившей из жидкого металла в соприкасавшийся с ним цилиндрик из ZrO_2. Это кол-во являлось мерилом термодинамич. активности серы, растворенной в металле. Рассчитывались термодинамич. функции $\Delta\overline{H}$, $\Delta\overline{F}$, и $\Delta\overline{S}$. Автор предлагает теорию р-ров металлоидов в металлах, основанную на положении, что S и P образуют с жидким железом как р-р внедрения, так и р-р замещения. Д. Агеева

70025. Исследования растворов по методу термометрии. Г р о м а к о в С. Д., С у л е й м а н о в а Р. С., Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 4, 1048—1053

Исследована возможность применения метода термометрии в р-рах, описанного ранее (Тананаев И. В. Изв. Сектора физ.-хим. анализа. ИОНХ АН СССР, 1950, **20**, 277), как одного из методов физ.-хим. анализа. Измерение т-ры р-ров производилось дифферен-

циальной термопарой. Получены кривые изменения т-ры при последовательном прибавлении одного из р-ров к постоянному объему другого. Выведены ур-ния, описывающие кривые температурной разности между раствором-эталоном и р-ром, полученным при смешении. По точности метод термометрии уступает классич. методам титрования с индикаторами, но прост, выполняется быстро и вполне пригоден для целей титрования и проведения предварительных качеств. исследований. Приведены примеры эксперим. термометрич. исследований. А. Золотаревский

70026. **О контактном плавлении веществ, дающих твердые растворы. Саратовкин Д. Д.,** Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1958, № 2, 176

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1958, 49566.

70027. **К вопросу о получении металлов и сплавов путем взаимодействия солей с металлами в расплавленном состоянии. Палкин А. П.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 4, 911—915

Обзорный доклад, сделанный на совещании по исследованию диаграмм состояния металлич. систем, Москва, 17—21 мая 1957 г. О. Г.

70028. **Кривая расслаивания и критическая точка системы золото — никель. Мюнстер, Загель** (Entmischungskurve und kritischer Punkt des Systems Gold — Nickel. Münster A., Sagel K.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 14, № 5-6, 296—305 (нем.)

Предложенный авторами ранее (РЖХим, 1957, 30114) метод определения кривой расслаивания ограниченно смешивающихся металлов по измерениям электропроводности применен к системе Au—Ni. Приведены графики температурной зависимости электросопротивления для разных составов и полная кривая расслаивания. Эта система имеет верхнюю крит. точку $t_k = 810{,}3 \pm 0{,}7°$ $x_k = 0{,}706 \pm 0{,}005$ Ni. Кривая имеет более острый максимум, чем для жидких смесей. В приведенных координатах T/T_k, x/x_k кривая совпадает с найденной в цитированной работе для системы Al — Zn. В. Урбах

70029. **Исследование свойств сплавов системы ниобий — кремний. Самсонов Г. В., Нешпор В. С., Ермакова В. А.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 4, 868—878

Порошковометаллургической техникой были приготовлены сплавы Ni с Si. Рентгенограммы сплавов и исследование микроструктуры подтвердили существование соединений $NbSi_2$ и Nb_5Si_3. Установлено наличие 3 соединений: Nb_4Si (плавится конгруэнтно, гексагон. решетка с постоянными *a* 3,59, *c* 4,46 A), Nb_5Si_3 в модификациях α, β (тетрагон. решетка, *a* 6,56, *c* 11,86 A и *a* 10,00, *c* 5,07 *A* соответственно) и γ (гексагон. решетка, *a* 7.52, *c* 5,24 A) и гексагон. $NbSi_2$ (*a* 4,78, *c* 6,56 A). Исследование электропроводности подтверждает наличие указанных соединений. Дана ориентировочная диаграмма состояния системы Nb—Si. Исследованные сплавы неустойчивы против окисления на воздухе при 1000°. А. Золотаревский

70030. **Изменение состава в α-фазе системы ванадий-алюминий. Рей, Смит** (Composition variation in the α-phase compound of the vanadium-aluminum system. Ray A. E., Smith J. F.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 9, 604—605 (англ.)

Исследована рентгенографически структура α-фазы системы V—Al. Сплав с 6 вес.% выдерживался при 665 ± 3° в течение 2 недель и затем закаливался в масло, после чего Al-основа растворялась в 1 н. HCl. Из остатка выбирались подходящие кристаллы, структура которых исследовалась затем на Cu-K_α-излучении в камере Вейссенберга с присоединенным к ней Г.— М.-счетчиком в качающейся камере. Вычисления структурных параметров и температурных факторов проведены по программе на счетной машине 1BM-650. Положения в решетке типа 8 (*e*) оказались на ~ 50% занятыми атомами Al, что отличается от результатов предыдущего исследователя, нашедшего эту величину равной 10% (РЖХим, 1957, 53735). Расчитанные структурные параметры хорошо согласуются с вычисленными ранее. На основании величин температурных факторов для различных положений в решетке сделан вывод, что атомы V 16(*c*) наиболее локализованы благодаря их большей массе и сильным связям; атомы Al в положениях 96(*g*) и 48(*f*), находящиеся в соседстве с атомами V, более локализованы, чем атомы Al в положениях 16(*d*) и 8(*b*), которые непосредственно не связаны с V. Атомы Al в положении 8(*b*) (длины связей ⩾ 3,1 A) наиболее свободны, обладают миним. энергией связи и мало влияют на стабильность структуры. На основании результатов обеих работ установлено, что вследствие разной степени заселенности мест 8(*b*) в решетке атомами Al α-фаза может существовать в интервале конц-ий, заключающемся между ф-лами VAl_{10} и V_2Al_{21}. Разница в степени замещения мест 8(*b*) связана, по-видимому, с наклоном фазовой границы в зависимости от т-ры. Д. Белащенко

70031. **Равновесия в системе медь — бериллий — алюминий. II. Дополнительное исследование изотерм растворимости, структуры и структурообразования. Никкель** (Gleichgewichtsverhältnisse im System Kupfer — Beryllium — Aluminium. II. Ergänzende Untersuchung von Löslichkeitsisothermen, Strukturen und Gefügeausbildungen. Nickel Otto), Z. Metallkunde, 1958, 49, № 2, 57—62 (нем.; рез. англ.)

Методами рентгенографич. и микроструктурного анализов уточнены границы $\alpha/(\alpha + \beta)$ и $(\alpha + \beta)/\beta$ в системе Cu—Be—Al. Отмечена полосчатость в структуре сплавов, 3,20% Be, 3,35% Al и 4,0% Be 2,0% Al, появляющаяся после закалки с 800°, что связывается автором, с бездиффузионным превращением, отличным от мартенситного превращения в системе Cu—Al. В сплавах области β-фазы, закаленных с 600°, установлено образование упорядоченной β′-фазы, (тип Cu_3Al). Отсутствие упорядоченности в самой β-фазе доказано путем рентгеновской съемки образцов при 600—800°; наличие 2-фазных областей (β + β′) не установлено. Отмечено, что δ-фаза занимает широкую область гомогенности в тройной системе (до 11,7%, Be, 15,45% Al). После закалки с 800° у богатых Al сплавов отмечено появление сверхструктуры (δ′). Элементарная ячейка δ′ аналогична δ ($CuBe_2$), где часть атомов Cu замещена Al. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 27887. Л. Витинг

70032. **Исследование области M_5Si_3 — MSi в системе Mn — Fe — Si и некоторых родственных системах. Аронссон** (An investigation of the Me_5Si_3-MeSi region of the Mn-Fe-Sci and some related systems. Aronsson Bertil), Acta chem. scand., 1958, 12, № 2, 303—313 (англ.)

Рентгенографически исследованы 24 сплава Mn с Fe и Si, отвечающих составам M_5Si_3, MSi, $MSi_{0,75}$ и $MSi_{0,80}$ (M — Mn, Fe). Найдено, что в исследованной области существуют 2 непрерывных ряда твердых р-ров: Mn_5Si_3-Fe_5Si_3 (тип Mn_5Si_3) и MnSi-FeSi (тип FeSi). Параметры решетки увеличиваются при переходе от соединений Fe к соединениям Mn; кривая зависимости *c*/*a* от состава (для Mn_5Si_3—Fe_5Si_3) имеет минимум. Между непрерывными рядами существует двухфазная область. В каждой из систем Cr — M — Si, где M — Mn, Fe, Co, исследованы 4 сплава $MSi_{0,63}$. Найдены твердые р-ры Mn и Fe в Cr_5Si_3 (тип *T*1-W_5Si_3), Cr в Mn_5Si_3 и Fe в Mn_5Si_3. Между указанными твердыми р-рами существуют двух- и трехфазные области. При растворении Cr в Mn_5Si_3 или Fe_5Si_3 *c*/*a* уменьшается,

а при растворении Mn или Fe в Cr_5Si_3 увеличивается. В системе Cr — Co — Si соединение CoSi не растворяет Cr. П. Крипякевич

70033. Новые стеклообразные полупроводники. Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, 20, № 12, 1496—1500

Значительное число составов в двойных, тройных и четверных системах сульфидов, селенидов и теллуридов As, Ta и Sb обнаруживает склонность к стеклообразованию. При этом допустимы значительные отклонения от стехиометрич. соотношений. Халькогенидные стекла являются типичными полупроводниками. Их уд. сопротивление меняется в зависимости от состава от 10^3 до 10^{13} *омсм*. Проводимость может быть как электронной, так и дырочной. Все стекла обладают заметной фотопроводимостью. Максимумы спектральной чувствительности лежат в пределах 0,6—1,25 μ. Кристаллизация большей частью приводит к увеличению проводимости, но в отдельных случаях несколько ее уменьшает. О. М.

70034. Стеклообразные полупроводники. II. Стеклообразование в сплавах халькогенидов фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута и таллия. Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т., Шило В. П., Ж. техн. физ., 1958, 28, № 5, 981—985

Определены области стеклообразования в сплавах халькогенидов Ta, P, As и Sb при скоростях охлаждения из жидкого состояния ~ 1 град/мин и 200—300 град/сек. Установлена область стеклообразования в тройной системе Tl-As-Se. На основании исследования последней системы подтверждено предположение о том, что состав халькогенидных стекол допускает значительное отклонение от стехиометрич. состава. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 45917.

Резюме авторов

70035. Изучение диаграммы состояния GeO_2-Na_2O. Тресвятский (Вивчення діаграми стану GeO_2-Na_2O. Тресвятський С. Г.), Доповіді АН УРСР, 1958, № 3, 295—298 (укр.; рез. русск., англ.)

Исследована диаграмма состояния системы GeO_2-Na_2O в области 100—35 мол.% GeO_2. Установлено образование двух соединений, Na_2GeO_3 и $Na_2Ge_4O_9$, плавящихся без разложения при 1060 ± 5° и 1080 ± 5° соответственно. Соединение $Na_2Ge_2O_5$ не образуется. Найдены 2 эвтектики. Эвтектика между GeO_2 и $Na_2Ge_4O_9$ имеет т. пл. 905 ± 5° и содержит 92,5 мол.% GeO_2. Эвтектика между $Na_2Ge_4O_9$ и Na_2GeO_3 имеет т. пл. 785 ± 5° и содержит 66,6 мол.% GeO_2.

Из резюме автора

70036. Фазовый переход в системе LiO_2-Fe_2O_3. I. Термические и электрические свойства феррита лития $LiFeO_2$. II. Термические и электрические свойства литиевой феррошпинели $LiFe_5O_8$. Като (Phase transition of Li_2O-Fe_2O_3 system. I. Thermal and electric properties of lithium ferrite $LiFeO_2$. II. Thermal and electric properties of lithium ferrospinel $LiFe_5O_8$. Kato Eizo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1958, 31, № 1, 108—112; 113—117 (англ.)

I. Проведен дифференциальный термич. анализ (ДТА) и измерены термич. расширение и электрич. сопротивление $LiFeO_2$ (I). Описаны методика измерений и аппаратура. Кривые ДТА снимались с образцов, различно термически обработанных при различных скоростях изменения т-ры. Ввиду малой скорости превращения трудно получить упорядоченные образцы даже при продолжительном обжиге. При 660 ± 2° найден слабо выраженный переход из упорядоченного состояния в неупорядоченное, сопровождающейся поглощением тепла и аномальным расширением. Из ур-ния $\varrho = \varrho_0 \exp(-E/kT)$, где ϱ — электрич. сопротивление, ϱ_0 — константа, определены величины энергии активации (E) 0,65—09 *эв* для упорядоченного состояния (200—400°), 0,3 *эв* — для неупорядоченного (100—300°) и 1,2 1,4 *эв* при 680—710°.

II. С помощью аппаратуры, описанной выше, получены кривые ДТА, термич. расширения и электрич. сопротивления $LiFe_5O_8$ (II). Для образца состава $LiFe_{5,86}O_8$ фазовый переход, сопровождающийся аномалией термич. и электрич. свойств, наблюдается при 745 ± 1° Для образца стехиометрич. состава т-ра перехода 750 ± 1°. Дилатометрич. кривая имеет петлю гистерезиса. Определены энергии E 0,60 *эв* для упорядоченного состояния (200—500°), 0,20 *эв* — для неупорядоченного (130—500°) и 1,2—1,4 *эв* — выше т-ры перехода. Скорость перехода у II больше, чем у I. Отмечено изменение термич. свойств I в ферромагнитной точке Кюри (~ 635°) А. Золотаревский

70037. Некоторые новые соединения в системе окись цезия — окись бора. Крог-Му (Some new compounds in the system cesium oxide-boron oxide. Krogh-Moe J.), Arkiv kemi, 1958, 12, № 3, 247—249 (англ.)

Термографически и рентгенографически изучена система Cs_2O — B_2O_3 (7—26 мол.% Cs_2O). Найдены фазы: $Cs_2O \cdot 9B_2O_3$ (I) $Cs_2O \cdot 5B_2O_3$ (II), $Cs_2O \cdot 4B_2O_3$ (III) и $Cs_2O \cdot 3B_2O_3$ (IV). I, II и IV изучены методами качания и Вейссенберга, III — порошка. Для I найдено: a 8,74; c 15,72 A; ϱ(эксп.) 2,47; ϱ(выч.) 2,51; $Z = 2$; возможные ф. гр. $P4_1$, $P4_3$, $P4_122$ и $P4_322$. Для II: a 5,66; b 9,59; c 6,79 A; β 111°; ϱ(эксп.) 3,0; ϱ(выч.) 3,04; $Z = 1$; ф. гр. $P2_1$ или $P2_1/m$. В случае III найдена псевдокуб. ячейка с a 5,74 A. Для IV a 6,18; b 8,48; c 9,17 A; ϱ(выч.) 3,39; $Z = 2$. Приведены данные по плотности стекол в той же области системы.

Л. Ковба

70038. Система MgO-P_2O_5. Берак (Układ tlenek magnezu — pięciotlenek fosforu. Berak Józef), Roczn. chem., 1958, 32, № 1, 17—22 (польск.; рез. англ., русск.)

Построена фазовая диаграмма системы MgO-P_2O_5 в интервале 0—78 вес.% P_2O_5 по данным термич., микроструктурного и рентгенофазового анализов. Обнаружено 3 конгруэнтно плавящихся соединения: $3MgO \cdot P_2O_5$, $2MgO \cdot P_2O_5$ и $MgO \cdot P_2O_5$ — при соответственно 1357, 1382 и 1165° $3MgO \cdot P_2O_5$ дает твердые р-ры с P_2O_5 небольших конц-ий, при этом т-ра его полиморфного превращения снижается от 1055 до 940°. Е. Банашек

70039. Система MgO-SiO_2-TiO_2. I. Проверка данных по бинарным системам. Массацца, Сиркья (Il sistema MgO—SiO_2—TiO_2. Nota I. Revisione dei sistemi binari. Massazza Franco, Sirchia Efisia), Chimica e industria, 1958, 40, № 5, 376—380 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

С целью проверки прежних данных исследованы бинарные системы MgO-SiO_2, MgO-TiO_2 и SiO_2-TiO_2. Подтверждены результаты, полученные для системы MgO—SiO_2 прежними исследователями. Для систем MgO-TiO_2 и SiO_2-TiO_2 введены коррективы. В частности, найдено, что $MgO \cdot TiO_2$ и $2MgO \cdot TiO_2$ плавятся инконгруэнтно. В системе MgO-TiO_2 эвтектика находится при 12 вес.% TiO_2. Резюме авторов

70040. Исследование равновесия в реакциях восстановления ZrO_2 и V_2O_3 углеродом при высоких температурах. Желанкин В. И., Куцев В. С., Ормонт Б. Ф., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1237—1240

Для определения зависимости состава оксикарбидов циркония и ванадия от т-ры изучены моновариантные равновесия в системах: ZrC_xO_y (I) — C—CO и VC_xO_y (II) — C—CO, при постоянном давлении окиси углерода 760 *мм* рт. ст., в интервале т-р 1900—2530°. Исходными материалами служили смеси $ZrO_2 : C$ (1 : 3) и $V_2O_3 : C$ (1 : 5); процесс проводился в вакуумной печи

с графитовым нагревателем, т-ра измерялась оптич. пирометром; проверка равновесного давления CO осуществлялась динамич. методом, равновесие устанавливалось через 8—6 час. при 1900—2100° и в течение 20—30 мин. при 2450—2530°. Продукты р-ции подвергались рентгенографич. и хим. анализам, для выяснения однофазности полученных карбидов и определения периода решетки и состава карбидной фазы. Данные представлены в виде таблиц и графиков. Получено: для ZrC_xO_y при повышении т-р от 1930 до 2530° содержание связанного C увеличивается от 7,5 до 8,9% ($0,64 \leqslant x \leqslant 0,72$), кол-во связанного O уменьшается ($0,00 \leqslant y \leqslant 0,06$), бескислородный $ZrC_{0,72}$ образуется при 2300°, период решетки возрастает от 4,682 до 4,690 kX. Для VC_xO_y подъем т-ры от 1900 до 2300° повышает содержание C от 16,7 до 17,6% ($0,94 \leqslant x \leqslant 0,97$), бескислородный карбид ванадия образуется при 2250°, период решетки остается постоянным (4,157—4,158 kX). И. Соколова

70041. Дифференциально-термический метод для определения реакционной способности окиси кальция. Уэбб, Валт (Differential thermal method for determining reactivity of calcium oxide. Webb T. L., Walt T. van der), Nature, 1958, 181, № 4606, 411—412 (англ.)

Р-ции $CaO + MgCO_3 \rightarrow CaCO_3 + MgO$ (I) и $CaO + Mg(OH)_2 \rightarrow Ca(OH)_2 + MgO$ (II) использованы для определения реакционной способности окиси кальция, полученной различными методами и при различных т-рах. Записаны дифференциальные термограммы 10 эквимолярных смесей магнезита и гидроокиси магния с CaO, полученного прокаливанием $Ca(OH)_2$ при 500, 900, 1100 и 1400° и $CaCO_3$ при 900°. Построены кривые, выражающие зависимость соотношений тепловых эффектов прямой и обратной р-ций I и II, а также величины площади поверхности ($м^2/г$) и скорости гидратации CaO (*град/мин.*) от т-ры и метода приготовления образца окиси кальция. Заключения о реакционной способности CaO, сделанные на основании изменений скорости гидратации, площади поверхности и эндотермич. эффектов на дифференциальных термограммах, противоречивы. И. Соколова

70042. Система диопсид-анортит-акерманит. Вейс, Фостер (The system diopside-anorthite-åkermanite. Wys E. Christiaan de, Foster Wilfrid R.), Mineral Mag., 1958, 31, № 240, 736—743 (англ.)

Изучена диаграмма состояния системы $CaMgSi_2O_6$ (I) — $CaAl_2Si_2O_8$ (II) — $Ca_2MgSi_2O_7$ (III). Однородные стекла различного состава приготовлялись из $CaCO_3$, MgO, Al_2O_3 и SiO_2 высокой чистоты. Гомогенизация осуществлялась 3-кратным плавлением, сопровождающимся закалкой в воду и размельчением получающихся стекол. Смеси плавились в графитовых тиглях в индукционной печи. Состав определялся с помощью треугольной диаграммы с нанесенными на ней изолиниями коэф. преломления. Полученные данные представлены в таблице и на треугольной диаграмме. Система является простой эвтектической с тремя полями первичной кристаллизации компонентов. Эвтектика отвечает составу 9 вес.% I, 44% II, 47% III при 1226°. При т-ре эвтектики III является устойчивой фазой. Крист. структура является единственной формой II, обнаруженной в области т-р ликвидуса. А. Золотаревский

70043. Термический анализ фосфатов Керченских железорудных месторождений. Яговдик В. В., Изв. Днепропетр. горн. ин-та, 1957, 34, 67—80

Получены дифференциальные кривые нагревания вивианита, вивианита, керченита, анапаита, митридатита, фушерита, борицкита и карбонапатита. Показано, что каждый из фосфатов характеризуется своей специфич. термограммой. Д. Агеева

70044. Электрические и рентгенографические исследования системы $BaTiO_3 — BaZrO_3$. Вербицкая Т. Н., Жданов Г. С., Веневцев Ю. Н., Соловьев С. П., Кристаллография, 1958, 3, № 2, 186—196

Описана методика рентгенографич. определения симметрии и параметров сегнетоэлектриков типа $BaTiO_3$ (I), в решетках которых наблюдаются небольшие искажения тетрагон., монокл. или ромбоэдрич. характера. В системе I — $BaZrO_3$ (II) в области составов 0—30 мол.% II (твердые р-ры со структурой типа перовскита) исследовано изменение периодов решетки и объема элементарной ячейки тетрагон., псевдомонокл., ромбоэдрич. и куб. модификаций твердых р-ров в зависимости от конц-ии II и установлены области существования этих модификаций при комнатной т-ре. Измерена температурная зависимость диэлектрич. проницаемости разных образцов системы I—II в слабом (1—5 *в/мм*) и повышенном (30—60 *в/мм*) электрич. полях. Диаграмма фазового состояния системы I—II подобна диаграмме системы I — $BaSnO_3$ (РЖХим, 1954, 47825). А. Золотаревский

70045. Реакции пятиокисей металлов V группы. VIII. Термические денситометрические и рентгеновские исследования систем $KNbO_3 — NaNbO_3$ и $KTaO_3 — KNbO_3$. Рейсман, Банкс (Reactions of the group VB pentoxides. VIII. Thermal, density and X-ray studies of the systems $KNbO_3$-$NaNbO_3$ and $KTaO_3$-$KNbO_3$. Reisman Arnold, Banks E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1877—1882 (англ.)

Исследована диаграмма состояния системы $KNbO_3$-$NaNbO_3$ методом дифференциального термич. анализа (ДТА), рентгенографическим и методом измерения плотности. Диаграмма состояния при т-рах ниже солидуса имеет несколько областей с неограниченной растворимостью компонентов. Предположенный ранее разрыв растворимости в твердом состоянии (РЖХим, 1955, 48474) отсутствует. Несмотря на весьма низкие скорости диффузии, в большинстве случаев были отмечены четко выраженные фазовые переходы. Это свидетельствует, что верхняя и нижняя границы фазового перехода для каждой области предельно близки друг к другу. В δ-фазе антиферроэлектрич. характеристики р-ра постепенно меняются при переходе от 100 к 75 мол.% $NaNbO_3$. При последней конц-ии, по-видимому, пересекаются энергетич. кривые ферро- и антиферроэлектрич. фаз, вследствие чего материал становится ферроэлектрическим; при дальнейшем изменении конц-ии ферроэлектрич. свойства усиливаются. Предложена теория «изоморфизма взаимодействия», который в противоположность кристаллографич. изоморфизму должен быть нечувствительным к небольшим смещениям тяжелых атомов и зависеть лишь от октаэдрич. расположенных атомов кислорода. Отмеченные особенности свойств твердых р-ров согласуются с этой теорией. Уточнены данные по объему элементарной ячейки исследованных сплавов. Определена также плотность сплавов систем $NaNbO_3$—$KNbO_3$ и $KNbO_3$—$KTaO_3$. В 1-й системе плотность минимальна при ~35 мол.% $KNbO_3$; во 2-й она меняется линейно в зависимости от состава. Для 2-й системы методом ДТА исследованы фазовые переходы лишь в области от 100 до ~70 мол.% $KNbO_3$, так как при дальнейшем изменении состава фазовые превращения идут как переходы 2-го рода. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 66801. Д. Белащенко

70046. Система фторборат аммония-аммиак. Сильвестрони, Середжи (Sul sistema fluoborato di ammonioammoniaca. Silvestroni Paolo, Sereggi Jak), Ricerca scient., 1958, 28, № 2, 385—388 (итал.)

Изучено взаимодействие NH_4BF_4 с NH_3. Применявшаяся аппаратура описана ранее (РЖХим, 1957, 26104). Измерялись давления NH_3 при т-рах от —70 до 0° при мол. отношениях $NH_3:NH_4BF_4$ от 0,45 до 3,67. Результаты указывают на отсутствие соединений в системе. Д. Агеева

70047. Термический и рентгенофазовый анализы системы CsF — BeF_2 и ее взаимоотношения с системами типа Me^IF—BeF_2. **Бреусов О. Н., Новоселова А. В., Симанов Ю. П.**, Докл. АН СССР, 1958, 118, № 5, 935—937

Дифференциально-термическим методом получена диаграмма плавкости системы CsF (А)—BeF_2 (В); т. пл. А 688°, т. пл. кварцеподобного В, по рентгеновским данным, > 580°. Индивидуальность четырех образующихся в системе фторбериллатов цезия: Cs_3BeF_5(3A · B), Cs_2BeF_4(2A · B), $CsBeF_3$(A · B), $CsBe_2F_5$(A · 2B), подтверждена рентгенофазовым анализом, проведенным для 16 составов системы. Все соединения легко получаются сплавлением смесей компонентов, взятых в стехиометрич. отношениях; 3А · В и 2А · В выделяются также из водн. р-ров. 3А · В образует эвтектику с А при 598° и 14 мол.% В, плавится инконгруэнтно при 659°, имеет полиморфное превращение (ПП) при 617°. 2А · В претерпевает ПП при 404°, плавится конгруэнтно при 793°, имеет ромбич. решетку; осевые параметры ячейки: a 10,79, b 6,21, c 7,99 А, пикнометрич. плотность d_{20} 4,23 d(рент.) 4,35; рентгенограммы качания монокристалла показали примитивность ячейки. А · В плавится конгруэнтно при 475°, имеются два ПП: $\alpha \overset{360°}{\rightleftarrows} \beta \overset{140°}{\rightleftarrows} \gamma$; решетка ромбическая, a 7,18, b 4,44, c 11,94 А, d_{20} 3,43, d(рент.) 3,46, эвтектике 2А · В + А · В отвечает 449° и 48 мол.% В. А · 2В имеет ПП при 450°, плавится конгруэнтно при 480°, образует эвтектики с А · В (393° и 58,4 мол.% В) и с В (367° и 77,5 мол.% В). Построенная кривая зависимости т-р разрушения кристаллич. решеток (плавление, распад в твердом состоянии) фторобериллатов от радиусов катионов показывают, что наиболее устойчивы соединения типа M_2BeF_4 (M—Li, Na, K, Rb, Cs); устойчивость повышается от Li к Rb и немного уменьшается от Rb к Cs. Т-ра разложения соединений типа MBe_2F_5 от Li к K почти не меняется. И. Соколова

70048. Фазовые диаграммы двойных солевых систем 3. RbCl—$MnCl_2$ и CsCl—$MnCl_2$. 4. RbCl—$SnCl_2$ и CsCl—$SnCl_2$. **Марков Б. Ф., Чернов Р. В.**, Укр. хим. ж., 1958, 24, № 2, 139—142; 143—145

3. Визуально-политермическим методом изучены диаграммы плавкости систем RbCl—$MnCl_2$ и CsCl—$MnCl_2$. В 1-й образуются конгруэнтно плавящееся соединение RbCl · $MnCl_2$ (т. пл. 552°) и инконгруэнтно плавящиеся 3RbCl · 2$MnCl_2$ (т. разл. 475°) и 2RbCl · $MnCl_2$ (т. разл. 462°). В системе CsCl—$MnCl_2$ образуются конгруэнтно плавящиеся соединения CsCl · $MnCl_2$ (т. пл. 593), 2CsCl · $MnCl_2$ (т. пл. 538°), 3CsCl · $MnCl_2$ (т. пл. 511°) и инконгруэнтно плавящееся CsCl · 4$MnCl_2$ (т. разл. 537°). При замене KCl на RbCl и RbCl на CsCl прочность образующихся соединений увеличивается.

4. Визуально-политермич. методом изучены диаграммы плавкости систем RbCl—$SnCl_2$ и CsCl—$SnCl_2$. В 1-й образуются конгруэнтно плавящиеся соединения RbCl · 2$SnCl_2$ (т. пл. 231°), RbCl · $SnCl_2$ (т. пл. 228°) и инконгруэнтно плавящееся 2RbCl · $SnCl_2$ (т. разл. 262°). В системе CsCl—$SnCl_2$ образуются конгруэнтно плавящееся соединение CsSl · $SnCl_2$ (т. пл. 370°) и инконгруэнтно плавящееся CsCl · 2$SnCl_2$ (т. разл. 224°). Прочность образующихся соединений при замене RbCl на CsCl повышается. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 22325. Д. Топтыгин

70049. Диаграммы состав — свойство криолитового угла систем Na_3AlF_6—Al_2O_3—MgF_2 и Na_3AlF_6—AlF_3—MgF_3. **Вацлавик Э., Беляев А. И.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 4, 1044—1047

В системе Na_3AlF_6 (I) — Al_2O_3 (II) — MgF_2 (III) визуально-политермич. методом определены т-ры начала кристаллизации $t_{кр}$ в зависимости от состава и построена диаграмма плавкости угла I. В системе имеются 3 поля первичной кристаллизации. Тройная эвтектич. точка отвечает составу 80 вес.% I, 4,5 II, 15,5% III и 909°. В системе I — AlF_3 (IV) — III $t_{кр}$ понижается в направлении тройной перитектич. точки, лежащей за пределами исследованных составов. Для обеих систем измерены плотность (d) при 1000°, уд. электропроводность ($\varkappa$) при 1070°, краевые углы смачивания (φ) при 1020°. Построены треугольные диаграммы с нанесением изолиний этих свойств. Определены потери Al в *г* на 100 *г* р-ра за 1 час при 1010—1020° для расплавов угла I в обеих системах. III повышает величины d и φ, но снижает $t_{кр}$, $\varkappa$ и потери (растворимость) Al. А. Золотаревский

70050. О некоторых физико-химических свойствах селена бария. **Селиванова Н. М., Шнейдер В. А.**, Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 216—220

Полярографическим методом определена растворимость $BaSeO_4$ (I), в воде при 15—95° и термографически изучено поведение кристаллич. I в интервале 100—1380° с записью кривых нагревания и охлаждения на пирометре Курнакова. Растворимость I выше, чем у $BaSO_4$ (II). Хим. анализ и рентгенографич. исследование донной фазы, образующейся при перемешивании I в воде, показали, что состав и кристаллич. строение I при 15—100° не претерпевают изменений. В отличие от II, у I при нагревании не происходит полиморфного энантиотропного превращения. Термич. разложение I начинается при ~850°, осуществляется в твердом состоянии и идет с поглощением тепла. Плавлению подвергается не I, а образующийся из него селенит, т. пл. 1285°. Термич. разложение I протекает по ур-ниям $BaSeO_4 \rightarrow BaSeO_3 + {}^1/_2O_2$ и $BaSeO_3 \rightarrow BaO + SeO_2$. А. Золотаревский

70051. Определение растворимости труднорастворимых соединений с помощью неизотопных радиоактивных индикаторов. **Михеев Н. Б.**, Атомн. энергия, 1958, 4, № 4, 354—358

Рассмотрен случай, когда для насыщения р-ра используется соединение, содержащее радиоактивный индикатор, истинно изоморфный с данным соединением. Для частичного растворения твердой фазы получено ур-ние $a = knb[D(n - 1) + 1]$, где a и b — содержание микро- и макроэлемента в р-ре, k — коэф. пропорциональности, n 1, D — коэф. кристаллизации; дан анализ этого ур-ния. Для проверки найденных соотношений определена растворимость K_2PtCl_6 по Cs и $BaSO_4$ по Sr^{90}. Разработан метод определения растворимости труднорастворимых соединений с помощью неизотопных, но истинно изоморфных с данным соединением радиоактивных индикаторов. Исследовано влияние степени достижения состояния равновесия между всем осадком и р-ром на характер кривой, используемой для расчета растворимости. Предложен метод определения растворимости труднорастворимых соединений в р-рах, содержащих одноименные ионы. А. Золотаревский

70052. Растворимость галогенидов серебра в сульфитных растворах. **Клейн** (Die Löslichkeit der Silberhalogenide in Sulfitlösungen. **Klein E.**), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 9-10, 1003—1007 (нем.)

Дается ур-ние для комплексообразования труднорастворимых солей Ag в сульфитных р-рах. Ур-

учитывает температурную зависимость растворимости и включает величины: константу комплексообразования, произведение растворимости и теплоты растворения в воде и комплексоообразования. Температурная зависимость призведения растворимости AgJ, AgBr, AgCNS и AgCl установлена экспериментально. Измерения температурной зависимости констант комплексообразования тех же солей дают полностью совпадающие результаты, тем самым ур-ние дает возможность рассчитывать растворимость галогенидов Ag в сульфитных р-рах. Обсуждается влияние, которое оказывает pH среды на комплексообразование галогенидов Ag с галоген-ионами. Резюме автора

70053. **Определение растворимости карбоната лития в воде и растворах сульфата калия. Е г е р** (Stanovení rozpustnosti uhličitanu lithného ve vodě a v roztocích síranu draselného. J ä g e r L u b o m í r), Chem. průmysl, 1958, 8, № 3, 136—138 (чешск.; рез. русск., англ.)

Измерена растворимость S (*моль/л*) Li_2CO_3 (I) в воде и водн. р-рах K_2SO_4 (II) при 25—100°. Эксперим. данные выражены ур-нием $S = A_1 + A_2m_2 + A_3m_2^2 + ...$, где $A_1 = S_{(m2-0)} = S_0$, m_2 — молярная конц-ия II. Значения S_0 и констант A_2 и $-A_3$ равны соответственно: при 25° 0,160, 0,23, 0,146, при 50° 0,128, 0,184, 0,0815, при 75° 0,102, 0,168, 0,068, при 100° 0,0788, 0,142, 0,050. II повышает растворимость I на 40—80%. Вычислены теплоты растворения Q I. Полученные данные удовлетворяют ур-нию $Q = -3570 \pm 17,00\,T$, где T — в °K. А. Золотаревский

70054. **О растворимости вольфрамовой и молибденовой кислот в соляной кислоте. Н и к и т и н а И. С., В е л л е р Р. Л.**, Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-т цветн. мет., 1957, № 13, 129—133

При 20, 50 и 70° исследована растворимость (Р) H_2WO_4 (I) и H_2MoO_4 (II) и их смеси в х. ч. HCl конц-ий 400, 270, 130, 80 и 40 *г/л*. На Р II сильно влияет изменение конц-ии HCl; с повышением т-ры Р увеличивается незначительно. Общий характер изменения Р I в водн. р-рах HCl аналогичен II, однако абс. величина Р I значительно ниже, чем Р II (506,3 *г/л* II и 18,9 *г/л* I для 70° при конц-ии HCl 400 *г/л*). Характерным для I является температурный максимум Р (25,9 *г/л* при 90° при конц-ии HCl 400 *г/л*). При совместном растворении I и II Р II увеличивается. Абс. величина Р I в конц. HCl ниже, а в разб. р-рах HCl во много раз выше, чем при селективном ее растворении. Ю. Счесленок

70055. **О щелочноземельных арсенитах. Изучение систем (Ba, Sr, Ca)O — As_2O_3 — H_2O. М а с с о н, Г е р е н** (Sur les arcénites alcalino-terreux. Étude des systèmes (Ba, Sr, Ca)O — As_2O_3 — H_2O. M a s s o n J e a n n i n e, G u é r i n H e n r i), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 400—403 (франц.)

При изучении диаграмм равновесий установлено существование следующих щел.-зем. арсенитов: $2BaO \cdot 3As_2O_3$; $BaO \cdot As_2O_3 \cdot 2H_2O$; $3BaO \cdot 2As_2O_3 \cdot H_2O$ или $2H_2O$ и $2BaO \cdot As_2O_3 \cdot 9H_2O$ при 20°, $1H_2O$ при 60°, 0 при 100°; $SrO \cdot As_2O_3$ и $2rO \cdot As_2O_3 \cdot H_2O$; $CaO \cdot As_2O_3$ и $2CaO \cdot As_2O \cdot 2H_2O$. $3BaO \cdot 2As_2O_3 \cdot nH_2O$ ранее был неизвестен. Подвергается сомнению существование других мышьяковистых щел.-зем. соединений, указываемых в литературе. Выявлена значительная аналогия между системами $CaO — As_2O_3 — H_2O$ и $SrO — As_2O_3 — H_2O$. Система $BaO — As_2O_3 — H_2O$ существенно от них отличается. Т. Шашкина

70056. **Системы азотная кислота — щелочные нитраты. I. Система $HNO_3 — KNO_3$. Сообщение III. Плотность, молярные объемы, проводимость. П о т ь е, П о т ь е** (Les systèmes acide nitrique — nitrates alcalins. I. Système $HNO_3 — KNO_3$. (3e mém.): Densités, volumes molaires et conductibilités. P o t i e r A n t o i n e, P o t i e r J a c q u e l i n e), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 4, 439—441 (франц.)

Исследованы плотность и уд. проводимость при 25° р-ров системы $HNO_3 — KNO_3$. Форма кривой изменения мол. объемов в зависимости от конц-ии позволяет сделать вывод о существовании определенного соединения $(HNO_3)_2 \cdot KNO_3$. Данные авторов находятся в согласии с результатами работы по изучению плавкости и измерению упругости пара в системе $HNO_3 — KNO_3$ (Chédin, Vandoni C. r. Acad. sci., 1948, 227, 1232), позволившими сделать вывод, что основная р-ция протекает по ур-нию $KNO_3 + 2HNO_3 \rightarrow K_+ + (HNO_3) \cdot \cdot NO_3^-$. Авторы предлагают рассматривать эту р-цию как хим. сольватацию. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 3710. Н. Домбровская

70057. **Диаграммы растворимости нитратов уранила и тория с высаливателями. К у р н а к о в а А. Г., Н и к о л а е в А. В.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 4, 1028—1036

Изучены растворимость и уд. веса в четверных системах $B — UO_2(NO_3)_2$ (I) — 1,5 н. HNO_3 (II) — H_2O (III), где B — NH_4NO_3 (IV), $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$ (V), $Cu(NO_3)_2$ (VI), системе VI — $Th(NO_3)_4$ (VII) — II — III при 25°, системе $Fe(NO_3)_3$ — VII — II — III и тройной системе $Al(NO_3)_3$ (VIII) — VII — III при 20°; изучены изоконцентраты по к-те. Установлен факт взаимного высаливания в водн. фазе высаливателя и солей U и Th. Это имеет место и в органич. р-рителях, напр., сильное взаимное высаливание VII и VIII из изоамилового спирта. Вследствие образования двойной соли увеличивается растворимость I от прибавления IV. В системе VII—VI— II — III происходит обезвоживание гексагидрата VII до тетрагидрата при больших конц-иях VI. Обнаружено наличие минимума на кривой плотности р-ров, насыщенных I при прибавлении к ним различных высаливателей, особенно ярко выраженного в системах с V и VI. Приведены диаграммы растворимости и уд. веса в исследованных системах. Рассмотренные системы разбиты на характерные типы. А. Золотаревский

70058. **Изоконцентрата системы $UO_2(NO_3)_2 — NH_4NO_3 — HNO_3 — (C_2H_5)_2O — H_2O$. Н и к о л а е в А. В., К у р н а к о в а А. Г.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 4, 1037—1043

Изучена экстракция в пятерной системе при наличии двух р-рителей ($(C_2H_5)_2O$ и H_2O), экстрагируемого в-ва ($UO_2(NO_3)_2$), к-ты (HNO_3) (I) и высаливателя (NH_4NO_3) (II). Механизм действия высаливателя сводится к обезвоживанию и подавлению диссоциации экстрагируемого в-ва. Описан новый метод изображения четверной и пятерной системы с расслоением, по которому в обычных прямоугольных координатах изображается водн. часть системы, а эфирная представляется путем нанесения равновесных значений констант распределения (K_p) для всего поля водн. р-ров. По виду поверхности свойства K_p судят о конц-ии эфирной фазы для всей области диаграммы. Построена изоконцентрата 1,5 н. по I исследуемой системы. I снижает растворимость солей. II не изменяет K_p, но несколько увеличивает конц-ию эфирной фазы. I вместе с II увеличивает полноту экстракции, особенно в отношении малых кол-в урана. А. Золотаревский

70059. **О некоторых закономерностях изменения растворимости хлоридов щелочных металлов в спиртах. П л ю щ е в В. Е., Ш а х н о И. В., К о м и с с а р о в а Л. Н., Н а д е ж д и н а Г. В.**, Научн. докл. высш. школы. Химия и технол., 1958, № 2, 279—282

Исследована растворимость LiCl, NaCl, KCl, RbCl и CsCl в CH_3OH (I), C_2H_5OH (II), *н*-C_3H_7OH, *изо*-C_3H_7OH, *н*-C_4H_9OH, *изо*-C_4H_9OH и *изо*-$C_5H_{11}OH$ при 0°—70°. Описана методика работы. Твердыми фазами, находивши-

мися в равновесии с насыщ. р-рами, были исходные хлориды. Исключением оказались образующиеся при растворении LiCl в I и II при 0° сольваты $LiCl \cdot 3CH_3OH$ и $LiCl \cdot 4C_2H_5OH$. Растворимость хлоридов щел. металлов в спиртах плавно (за исключением LiCl) увеличивается с повышением т-ры и уменьшается с повышением мол. веса спиртов (растворимость в нормальных спиртах ниже, чем в изоспиртах). LiCl отличается своей относительно высокой растворимостью во всех спиртах. При переходе от LiCl к KCl растворимость уменьшается в 100—10 000 раз (в зависимости от р-рителя), а затем возрастает в десятки раз при переходе к RbCl и далее к CsCl. А. Золотаревский

70060. Растворимость воды и NaCl в бензоле. Умано, Хаяно (Umano Syuji, Hayano Ichiro), Kōgē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 11, 1436—1437 (японск.)

70061. Ассоциативное строение твердого циклогексана в тройной точке. Бруни (La composizione coesilica del cicloesano solido al punto triplo. Bruni Giordano), Idrocarburi, 1958, 7, № 3, 37—39 (итал.)

70062. Строение смешанных кристаллов системы акридин-антрацен. Мясникова Р. М., Китайгородский А. И., Кристаллография, 1958, 3, № 2, 160—166.

Определены т-ры плавления кристаллич. зародышей и предельные т-ры выращивания на 0,1—0,3° ниже т-р плавления монокристаллов из расплавов акридин (I) — антрацен (II) во всей области конц-ий, которые дали точки кривой ликвидуса. Все выращенные монокристаллы были подвергнуты рентгеновскому изучению. В системе нет непрерывного ряда твердых р-ров; диаграмма состояния относится к типу V по Розебому с эвтектич. точкой при 7 ± 0,5 вес.% II и 107 ± 0,2°. Протяженность р-ров на основе I 0—4% II и на основе II 28—100% II. Для выяснения причины разрыва растворимости определены прецизионно параметры ячеек кристаллов с различным содержанием II и проведен геометрич. анализ акридиновой и антраценовой структур. Рассмотрено влияние симметрии кристаллов органич. в-в на образование ими твердых р-ров. А. Золотаревский

70063. Равновесие конденсированных фаз в системе нафталин — тионафтен. Кравченко В. М., Пастухова И. С., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 2, 285—287

Методом термич. анализа и дилатометрически исследовано равновесие в системе нафталин (I) — тионафтен (II). I с II дает ограниченные твердые р-ры с эвтектикой при 5,8 мол.% I, т. пл. 29,9°. Для объяснения полученной диаграммы состояния рассмотрено строение молекул компонентов. А. Золотаревский

70064. Кристаллизация аценафтена с одно-, двух- и трехкольчатыми углеводородами. Кравченко В. М., Пастухова И. С., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 8, 1802—1811 (рез. англ.)

Методом термич. анализа изучено 9 систем аценафтена (I) с 1,2-диметилбензолом, 1,2,4,5-тетраметилбензолом, нафталином, 2-метилнафталином, 2,6-диметилнафталином, 2,7-диметилнафталином, фенантреном, флуореном и антраценом. Для всех систем найден эвтектич. тип фазовых диаграмм. По результатам термич. анализа рассчитано приближенное значение теплоты плавления I, равное ~ 4425 *ккал/моль*. Рассмотрена связь типа фазовых диаграмм со структурой составляющих их в-в. По предложенному ранее методу (Кравченко В. М., Ж. физ. химии, 1950, 24, 1033) сопоставлены формы и размеры площадей сечения моделей молекул. Разрез моделей молекул I существенно отличается от всех других разрезов. Найденный эвтектич. тип 9 систем с I объясняется этим различием. При рассмотрении 50 фазовых диаграмм двойных систем с участием I найдено 15 диаграмм с хим. соединениями I, остальные 35 отнесены к эвтектич. типу. Приведены некоторые соображения относительно типов неисследованных систем с I. Образование твердых р-ров для I маловероятно. Ю. Счесленок

70065. Кристаллизация дифениленсульфида в системах с одно-, двух- и трехкольчатыми соединениями. Кравченко В. М., Пастухова И. С., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 2, 168—176

Термическим анализом, дополненным визуальными наблюдениями, исследованы фазовые диаграммы двойных систем из дефиниленсульфида (I) с дуролом (II), дифенилом (III), нафталином (IV), 2,7-диметилнафталином (V), тионафтеном (VI), фенантреном (VII), антраценом (VIII), дифениленоксидом (IX) и карбазолом (X). Системы I—II, I—III, I—IV, I—V, I—VI, I—VII и I—VIII принадлежат к эвтектич. типу. I с IX образует перитектику, I с X дает непрерывные твердые р-ры. Состав эктектики (в мол.% I) и т-ра ее кристаллизации в системах: I — II 39,1, 56,8°; I — III 38,5, 55,1°; I — IV 42,1 52,8°, I — V 50,1, 62,7°; I — VI 17,0, 18,3°; I — VII 54,5, 74,6; I — VIII 90,4, 93,7. Рассчитана по ур-нию Шредера теплота плавления I ~4800 *кал/моль*. Для объяснения полученных фазовых диаграмм рассмотрено строение молекул компонентов. А. Золотаревский

70066. Расслаивание в системе ацетон — *н*-гептан и его расчет из коэффициентов активности. Вольф, Берншторф (Die Mischungslücke im System Aceton — *n*-Heptan und ihre Berechnung aus Aktivitätskoeffizienten. Wolff H., Bernstorff K.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 14, № 3-4, 208—229 (нем.)

Определены т-ры расслаивания (Р) системы ацетон (I) — *н*-гептан (II) для различных составов. Найдено, что верхняя крит. точка этой системы расположена при —27,60° и $x_2 = 50{,}4$ мол.% (x_1, x_2 — соответственно мол. доли I и II). На базе литературных значений коэф. активности для I (f_1) и II (f_2) при 0° и 50° определено положение кривой Р. Этапы расчета: 1) строятся прямые, выражающие зависимость $\lg a_1$ и $\lg a_2$ (a — активность) от т-ры для различных x_1; 2) для каждой x_1 подыскиваются такие значения x'_1 и x'_2, чтобы при данной т-ре выполнялись условия $a_1 = a'_1$ и $a_2 = a'_2$; 3) строятся кривые, выражающие зависимость x'_1 и x'_2 от т-ры; 4) на каждой паре таких кривых выбирается пара точек, отвечающая условию $x'_1 + x'_2 = 1$; 5) по полученным точкам определяют расположение кривой Р. Вычисленные значения удовлетворительно совпадают с экспериментальными; расхождение составляет ~3° и, по мнению авторов, объясняется неточностями в исходных значениях f_1 и f_2. Изложенный метод расчета может быть применен к другим системам. А. Шейн

70067. К методам расчета свойств тройных систем по данным для двойных систем. Вязкость тройных невзаимных систем из компонентов воды, метанола, этанола и глицерина при 0° С. Громаков С. Д., Бергер Л. М., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 9, 210—215

Рассчитаны значения вязкости тройных систем по опытным данным для двойных систем с применением интерполяционной ф-лы, предложенной ранее (РЖХим, 1958, 27884). Для систем ацетон (I) — метанол (II) — этанол (III), I — II — вода (IV), II — III — IV расхождение эксперим. и расчетных величин ~3,5%. Для системы I — III — IV разница достигает 16%. А. Золотаревский

70068. Исследование трехфазных равновесий в системе бензол — этиловый спирт — вода. Морачевский А. Г., Белоусов В. П., Вестн. Ленингр. ун-та 1958, № 4, 117—125 (рез. англ.)

Трехфазное равновесие жидкость — жидкость —

в системе бензол — этиловый спирт — вода исследовано при 35, 45, 55 и 64°. Состав равновесных фаз определялся с погрешностью ± 0,5% в результате 2 операций: 1) определения содержания бензола в навеске смеси при помощи предложенного ранее (РЖХим, 1955, 40308) варианта рефрактометрич. анализа; 2) определения положения ноды, на которой лежит фигуративная точка, характеризующая общий состав анализируемой смеси при 20°. Положения бинодальных кривых и составы равновесных жидких слоев определялись при 20, 40 и 60°. Т-ра кипения расслаивающихся растворов измерялась эбулиометром Свентославского в интервале давлений 192—738 *мм* рт. ст. Состав паров, находящихся в равновесии с жидкими фазами, определялся в описанной ранее (Сторонкин А. В., Сусарев М. П., Вестн. Ленингр. ун-та, 1952, № 6) установке методом струи инертного газа. Построены диаграммы, характеризующие составы всех трех равновесных фаз при 35, 45, 55 и 64°. На основании эксперим. данных определены составы тройных гетероазеотропов при разных т-рах. Данные авторов по составу гетероазеотропов сопоставлены на треугольнике конц-ии с результатами, полученными ранее Свентославским и Карпинским для интервала 65—172°. С. Бык

70069 К. **Строение двойных сплавов. Изд. 2-е. Хансен** (Constitution of binary alloys. 2nd ed. Hansen Max. New York — Toronto — London, McGraw-hill Book Co., Inc., 1958, XX, 1305 pp., ill., 32.50 doll.) (англ.)

70070 Д. **О термодинамике растворов серы в жидком железе. Журавлев В. К.** Автореф. дис. канд. техн. н., Моск. ин-т стали, М., 1958

См. также: Фазовые переходы 69789, 69857, 69888, 69914, 69934, 69937—69940, 71478, 72800. Термохимия 69745, 69753, 69754, 69885, 70264, 70265. Термодинамика: кристаллов 69834, 69854, 69879, 69884, 69931, 69967; аморфных тел 71479; газов 69953 и р-ров 70189. Равновесия 70093, 70110, 70197, 70320, 70324, 70334—70336, 70338, 70340, 72812. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 69966; неорганич. 69858, 70145, 70200, 70205, 70219, 70220, 70222, 70322, 70342, 71338, 71480; органич. 69781, 70764. Приборы и методы 70680, 70696—70703, 70705—70707

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

70071. **Скорость реакции как функция времени. Меллер, Брайт** (The rate of reactions as a function of time. Meller Alexander, Bright John E.), J. Phys. Chem., **1958, 62, № 4, 495—497** (англ.)

Предложен метод определения порядка р-ции по зависимости конц-ии от времени, если начальная конц-ия исходных в-в или конечная конц-ия продуктов неизвестна. Е. Никитин

70072. **Реакции атомов азота. II. H_2, CO, NH_3, NO и NO_2. Кистяковский, Вольпи** (Reactions of nitrogen atoms. II. H_2, CO, NH_3, NO, and NO_2. Kistiakowsky G. B., Volpi G. G.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 665—668 (англ.)

Изучались послесвечение активного азота и р-ции атомов N с H_2, CO, NH_3, NO, NO_2. Метод исследования описан ранее (Часть I, РЖХим, 1958, 31743). Продукты анализировались спектрофотометрически. Спектр послесвечения активного азота не изменяется при добавлении H_2, SO, NH_3; конц-ия атомов N уменьшается только на 5%, что свидетельствует о медленных р-циях атомов N с H_2, CO, NH_3. Константы скоростей этих р-ций $< 10^8$ *см³/моль сек.* Интенсивность свечения уменьшается только в случае NH_3, причем обратная величина интенсивности прямо пропорциональна давлению NH_3. Авторы заключают, что уменьшение интенсивности свечения при добавлении NH_3 является результатом взаимодействия молекулы NH_3 не с атомами N, а с возбужденной молекулой N_2, образующейся из атомов. Это может быть неупругое соударение, при котором молекула N_2 претерпевает триплет-синглетный ($B^3\pi g \rightarrow X^1\Sigma g^+$), а NH_3 — синглет-триплетный переход. Р-ции атомов N с NO и NO_2 очень быстрые. Константа скорости р-ции $N + NO \rightarrow N_2 + O > 5 \cdot 10^{13}$ *см³/моль сек.* А. Гагарина

70073. **Испарение активных веществ из твердого осадка, образованного конденсацией продуктов разряда в азоте. Бройда, Пейрон** (Evaporation of active species trapped in a solid condensed from «discharged» nitrogen. Broida Herbert P., Peyron Maurice), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 725—726 (англ.)

Продукты разряда на частоте 2450 *Мгц* в N_2 конденсировались на пирексовой поверхности (I), охлаждаемой до 20° K жидким H_2. Объем, в котором происходит конденсация, соединяется трубкой длиной 40 *см* с объемом, одна из поверхностей (II) которого охлаждается до 1,2° K жидким He при давл. 0,5 *мм* рт. ст. Конденсат с поверхности I после выключения разряда перемораживается на поверхность II путем удаления жидкого H_2 теплым He. Производились измерения интенсивности свечения зеленых α-линий в спектре излучения конденсата (переход $^2D - ^4S$ в атомарном N) (РЖХим, 1956, 67623). По мере нагревания поверхности I осадок на ней светится голубым светом, а на поверхности II появляется яркое α-свечение. Время жизни этого свечения < 1 сек. Зеленое свечение на поверхности II наблюдается, если перемораживание происходит через несколько секунд после осаждения конденсата на поверхность I. Если же перемораживание произошло через несколько минут, наблюдается только слабое голубое свечение. Во время процесса испарения с поверхности I активные в-ва, наблюдаемые по излучению α-линий, могут быть перенесены и конденсированы на холодной поверхности II. В. Скурат

70074. **Масс-спектрометрическое исследование реакций и свойств свободных радикалов и атомов. Беккей** (Messenspektrometrische Untersuchung der Reaktionen und Eigenschaften freier Radikale und Atome. Beckey H. D.), Angew. Chem., 1958, **70, № 11**, 327—339 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 49 назв. Э. Б.

70075. **Образование отрицательных ионов во вторичных процессах столкновения. Машлиц** (Formation of negative ions in gases by secondary collision processes. Muschlitz E. E., Jr), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 12, 1414—1418 (англ.)

Изучалось образование отрицательных ионов в ионном источнике масс-спектрометра. Ионизация производилась электронным пучком, пересекающим струю газа вблизи сопла, где давление могло быть большим (до 4 *мм* рт. ст.). Откачка обеспечивала вакуум в других областях ионного источника до 10^{-3} *мм* рт. ст., а в анализаторе — до 10^{-5} *мм* рт. ст. При повышенных давлениях в области ионизации могли происходить вторичные процессы столкновений ионов с молекулами. Исследования производились в H_2, O_2 и H_2O. В H_2 обнаружены только ионы H^-, образующиеся, по-видимому, в первичном процессе $H_2 + e \rightarrow H^- + H$. В O_2 обнаружены ионы O^- и O_2^-, причем отношение токов ионов $O_2^- : O^-$ растет линейно с давлением. Однако

зависимость тока ионов O_2^- от энергии электронов иная, чем у O^-. Это значит, что O^- не участвуют в образовании O_2^-. Ионы O_2^- образуются, по-видимому, в процессе стабилизации возбужденного иона O_2^{-*}: $:O_2 + O_2^{-*} \rightarrow O_2^- + O_2^*$. В H_2O обнаружены ионы H^-, O^- и OH^-, причем при изменении давления OH^- образуется в процессе перехода протона к H^-: $H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2$. Сечение процесса $\sim 10^{-17}$ *см*^{2}. Ионы H^- и O^- являются первичными. Е. Л. Франкевич

70076. Необычные молекулы, наблюдаемые при высоких температурах, и их важное значение для химии. Маргрейв (The chemical importance of unusual molecules observed at high temperatures. Margrave John L.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, **67**, № 9, 619—632 (англ.)

Обсуждаются хим. и физ. свойства и р-ции молекул типа Cl_2O, B_2O_2, Cu_3Cl_3, C_2, C_3, C_5 и др., существующих при высокой т-ре и конденсирующихся, полимеризующихся или диспропорционирующих при понижении т-ры. Р. Васильев

70077. Стабилизация свободных радикалов при низких температурах. Бройда (Stabilization of free radicals at low temperatures. Broida Herbert P.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, **67**, № 9, 530—544. Discuss. 544—545 (англ.)

Струя исследуемого газа (N_2, O_2, H_2 или H_2O) проходит зону безэлектродного Вг-разряда (2450 *Мгц*, 125 *вт*) и вымораживается на поверхности, охлажденной до 4,2° К. В разряде в N_2 образуются возбужденные атомы. Поэтому при вымораживании наблюдается интенсивное свечение, соответствующее переходам $^2D \rightarrow {}^4S$ (5230 А), запрещенным в обычных условиях. Снятие запрета, расщепление линий и сдвиг обусловлены влиянием кристаллич. поля твердого N_2. При нагревании осадка до 25—35° К атомы рекомбинируют с образованием возбужденной молекулы N_2. Наблюдающаяся при этом вспышка приписана переходу $\Sigma_g^+ - A^3\Sigma_u^+$ (система полос $v' = 0 \rightarrow v'' = 2, 3, ..., 9$, 3986—6390 А). Отсюда следует величина 9,632 *эв* для нижней границы теплоты диссоциации N_2. Конц-ия атомов N, оцененная по теплоте рекомбинации, составляет $\sim 0{,}2\%$. При разряде в O_2 образуется стеклообразный осадок, становящийся при $\sim 20°$ К мутным, по степенно принимающим фиолетовую окраску. Анализ осадка показывает наличие O_3 (30% по весу). В области 4050—5800 А при 4,2° К обнаружены 24 диффузные полосы поглощения. Конц-ия атомов O оценена в 1%. В H_2 доказательства существования активных в-в не получено. В разряде в парах H_2O получаются осадки двух типов, локализованные на разных участках поверхности. Один из них становится коричневым при $\sim 77°$ К и затем исчезает. Р. Васильев

70078. Метод прямого определения констант скорости взаимодействия радикалов в газовой фазе. I. Техника исследования. II. Константа скорости рекомбинации радикалов метила. Мозли, Робб (A method for the direct determination of the rate constants for radical-radical interactions in the gas phase. I. The technique of investigation. II. The rate constant for the recombination of methyl radicals. Moseley F., Robb J. C.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A243**, № 1232, 119—129, 130—142 (англ.)

I. Измерение скоростей р-ций в газовой фазе производится путем адиабатич. измерения давления весьма чувствительным мембранным манометром с емкостным датчиком. Изменение емкости датчика расстраивает резонансную цепь, составленную из емкости и индуктивности, питающуюся переменным напряжением с частотой 100 *Мгц*; сигнал регистрируется электронным осциллографом. Чувствительность манометра $\sim 10^{-4}$ *мм* рт. ст.; запаздывание сигнала $\leqslant 10^{-3}$ сек. Изменение давления в реакционном сосуде Δp, обусловленное выделением в объеме тепла Q, выражается следующим образом $\Delta p = \Delta p_{(\text{макс})}\,[1 - \exp(-kt/MS)]$, где $\Delta p_{(\text{макс})} = (p/kT)(dQ/dt)$, k — константа, p — давление в сосуде, M — масса газа, S — теплоемкость, t — время. Начальный линейный адиабатич. участок зависимости $\Delta p(t)$ определяет dQ/dt, а последняя величина, если известны теплоты р-ций,— величину константы скорости р-ции. Зависимость $\Delta p(t)$ проверена на р-циях $Hg(^3P_1) + CO_2 \rightarrow Hg(^1S_0) + CO_2^*$, $CO_2^* + M \rightarrow CO + M$ ($\Delta H = 112$ *ккал/моль*), давление CO_2 ~ 100 *мм* рт. ст.

II. Методика, описанная выше, применена для определения константы скорости р-ции рекомбинации $2CH_3 \rightarrow C_2H_6$ (1). Радикалы образовывались в реакционном сосуде путем облучения ацетона светом Hg-лампы (2537 А, что соответствует энергии кванта 112 *ккал/моль*) в присутствии паров Hg. Рассмотрено влияние неоднородного поглощения излучения в объеме. Давление в сосуде (75 *мм* рт. ст.) было таким, что р-ции на стенке практически отсутствовали, однако тройные столкновения происходили с достаточной частотой. На основании масс-спектрометрич. анализа стабильных продуктов фотохим. р-ций, происходящих в сосуде, предположено, что происходят главным образом следующие процессы: $Hg(^1S_0) \rightarrow Hg(^3P_1)$, $CH_3COCH_3 + Hg(^3P_1) \rightarrow CH_3 + CH_3CO + Hg(^1S_0)$, ($Q = 52$ *ккал/моль*), $CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$ ($Q = 24$ *ккал/моль*), $2CH_3 \rightarrow C_2H_5$ ($Q = 84$ *ккал/моль*). Отсюда найдено, что $k_1 = (6{,}4 \pm 2{,}2) \cdot 10^{-11}$ *мл/моль сек* при комнатной т-ре. Е. Франкевич

70079. Кинетика распада природного газа в электрической дуге. Драгный (Kinetikă štěpeni zemního plynu v elektrickém oblouku. Drahný Miloš), Chem. průmysl., 1956, **6**, № 12, 490—496 (чешск.; рез. русск., англ.)

70080. Кинетика обмена хлора между хлористым водородом и хлористым ацетилом в паровой фазе. Нилл, Кан (The kinetics of the exchange of chlorine between hydrogen chloride and acetyl chloride in the vapor phase. Neill Warren J., Kahn Milton), J. Amer. Chem., Soc., 1958, **80**, № 9 2111—2112 **(англ.)**

Кинетика р-ции $CH_3COCl + HCl^{36} = CH_3COCl^{36} + HCl$ изучалась в паровой фазе при начальных конц-иях реагентов 0,003—0,01 *М* и т-рах 0°—30°. Константа скорости р-ции 2-го порядка описывается ур-нием $k = 0{,}17\exp(-1550/RT)$ *л/моль/сек*. Предложен механизм, в котором лимитирующей стадией является р-ция $CH_3C(Cl)O \cdot HCl \rightarrow CH_3C(OH)Cl_2$. А. Ревзин

70081. Скорость растворения этилена в воде. Надь (Etilén abszorpciójának sebessége vízben. Nagy Ferenc), Maguar kém folyóirat, 1957, **63**, № 6-7, 165—168 (венг.; рез. нем.)

Установлено, что в спокойной жидкости растворение газа является диффузионным процессом. При перемешивании растворение газа может быть формально описано ур-нием скорости р-ции 1-го порядка. Скорость р-ции растворения не зависит от давления газа и меняется линейно с числом оборотов мешалки. Эффективная константа скорости р-ции может применяться для характеристики работы мешалки. В. Б.

70082. Молекулярные перегруппировки в реакциях атомов кислорода с олефинами. Цветанович (Molecular rearrangements in the reactions of oxygen atoms with olefins. Cvetanović R. J.), Canad. J. Chem., 1958, **36**, № 4. 623—634 (англ.)

Изучались р-ции атомов O с пропиленом, бутеном-1, изобутеном, *цис*-бутеном-2, *транс*-бутеном-2, *цис*-пентеном-2 и тетраметилэтиленом при комнатной т-ре и давл. 50—600 *мм* рт. ст. Атомы в основном состоянии

$O(^3P)$ генерировались, при фотосенсибилизированном Hg распаде N_2O (РЖХим, 1956, 42737). Установлены закономерности р-ций O + олефин. Атом O присоединяется преимущественно к менее замещ. атому C двойной связи с образованием короткоживущего бирадикала, при перегруппировке которого образуются изомерные окиси и карбонильные в-ва. Миграция атома H при перегруппировке идет только внутри молекулы, миграция более тяжелых групп может сопровождаться их отщеплением. Распад бирадикала с отщеплением мигрирующей группы не зависит от давления. Кроме того, для этилена и пропилена идут р-ции распада горячих конечных продуктов с большой энергией возбуждения. Эти р-ции зависят от давления. Для олефинов с большим числом степеней свободы (бутены) р-ции распада, зависящие от давления, не идут. В. Скурат

70083. **Влияние окиси азота и других ингибиторов на медленное окисление эфира. Леме, Уэлле** (Influence de l'oxyde nitrique et d'autres inhibiteurs sur l'oxydation lente de l'ether. Lemay Andre-Ouellet Cyrias), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 2, 124—130 (франц.; рез. англ.)

При 168° манометрически (при помощи электрорегиструющего устройства) и по расходованию O_2 (при помощи магнитного газоанализатора) изучена кинетика окисления эфира (I) в цилиндрич. пирексовом реакционном сосуде (РС) диам. 44 *мм*, в присутствии ингибиторов (И). В отсутствие И манометрич. кинетич. кривые проходят через минимум (совпадающий с моментов (τ) полного израсходования O_2), а O_2-кривые падают монотонно. Введение И (NO_2) в момент времени $t = 0$ сильно ингибирует окисление, причем ингибирующее действие (ИД) не прекращается в течение очень длительного периода; добавки NO_2 в момент $0 < t < \tau$ также вызывают сильное ингибирование, но ИД менее продолжительно; добавки NO_2 в момент $t = \tau$ практически не оказывают ИД; при $t > \tau$ наблюдалось слабое ИД NO_2. При введении NO_2 в РС за несколько минут ранее других компонентов продолжительность ИД резко падает. Полученные результаты объясняются предположением, что образующаяся при окислении I гидроперекись при распаде образует радикалы $\dot{R}O$ и $\dot{O}H$, инициирующие цепи окисления, причем добавки И не влияют на ее распад. При проведении опытов в условиях, когда гидроперекись в реакционной системе практически отсутствует (в РС, промытом KCl), введение добавок NO_2 на любой стадии окисления I оказывает одинаково сильное ИД. ИД добавок C_3H_8 ~ в 10 раз слабее, чем NO_2; CH_2O ингибирует окисление I только в том случае, если он вводится в РС раньше, чем другие компоненты реакционной смеси; при ингибировании добавками HBr наблюдались осложнения, обусловленные активацией поверхности РС. Г. Королев

70084. **Моноокись серы как промежуточный продукт окисления некоторых сульфидов. Диев Н. П., Окунев А. И., Падучев В. В., Топорова В. В., Мокроносов В. С.**, Тр. Ин-та металлургии. Уральский фил. АН СССР, 1957, вып. 1, 17—21

При 700—1000° в струе (1—3%) $O_2 + N_2$ изучено окисление CuS, FeS и ZnS. В газовых продуктах р-ции спектрофотометрически и методом Шёнка (Schenk P. W., Platz H., Z. anorgan und allgem. Chem., 1934, 215, 113) обнаружена моноокись серы SO; отсутствие SO при скоростях струи, меньших 2 *см³/сек*, обусловлено, по мнению авторов, разложением SO при таких больших временах контакта. Рассчитаны изменения изобарных потенциалов для р-ций: $MS + O_2 = MO + SO$ (1), $2SO = SO_2 + S$ (2), $S + O_2 = SO + O$ (3) (где M — Cu и Fe или Zn) при 600, 800 и 1000° K; эти расчеты указывают на термодинамич. вероятность процессов (1)—(3). Авторы считают, что образующаяся SO способствует преодолению энергетич. барьера, обусловленного инертностью молекул O_2 и потребностью в энергии, необходимой для перестройки кристаллич. решетки сульфида в новую кристаллич. решетку его продуктов окисления. Г. Королев

70085. **О механизме образования двуокиси углерода при окислении формальдегида. Маркевич А. М., Мошкина Р. И., Филиппова Л. Ф.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 4, 502

При 451° в струе, в пирексовом реакционном сосуде, промытом р-ром $K_2B_4O_7$, изучено окисление смесей CH_2O: воздух = 1 : 9 в присутствии добавок $C^{14}O$. Продукты р-ции (CO и CO_2) переводились в карбонат Ba и их уд. активность (α) измерялась при помощи торцового счетчика. α CO_2 составляет ⩽ 3—5% от α CO, следовательно, ⩽ 3—5% CO_2 образуется путем окисления CO; основная масса CO_2 получается непосредственно из CH_2O (предположительно при гетерог. окислении CH_2O). Этот результат согласуется с выводом, сделанным ранее (РЖХим, 1958, 49615) при исследовании окисления CH_4, протекающего через промежуточное образование CH_2O. Г. Королев

70086. **Об отрицательном температурном коэффициенте при окислении углеводородов. Ениколопян Н. С.**, Докл. АН СССР, 1958, **119**, № 3, 520—522

При окислении углеводородов, углеродная цепочка которых включает ⩾ 2 атомов C, максим. скорость *W* превращения увеличивается с т-рой до максимума (350—400°), затем падает до минимума (450—500°) и, наконец, при т-рах >500° снова возрастает с увеличением т-ры. Предложено следующее объяснение этого явления. При низких т-рах окисление протекает через перекисные радикалы (ПР), образующиеся по р-ции $\dot{R} + O_2 \rightarrow RO\dot{O}$ (1); вырожденное разветвление при этом является результатом взаимодействия ПР со стабильным промежуточным продуктом, напр. альдегидом: $RO\dot{O} + R'CHO \rightarrow R\dot{O} + \dot{O}H + R'\dot{C}O$ (2); кроме того, происходит изомеризация ПР с последующим распадом $RO\dot{O} \rightarrow R'CHO + R''\dot{O}$ (3). При низких т-рах ПР реагируют в соответствии с (2) из-за меньшей, чем у (3), энергии активации *E*. Скорость (2) возрастает с т-рой. Начиная с некоторой т-ры (т-ра максимума на кривой $W = f(T)$) р-ция (3), протекающая с бо́льшей *E*, превалирует над р-цией (2), что приводит к уменьшению *W* с т-рой, так как лимитирующим процессом становится не (3), как при более низких т-рах, а (1), поскольку (1) характеризуется малым стерич. фактором, хотя и имеет малую *E*. Уменьшение *W* происходит лишь до определенной т-ры (т-ра минимума). При дальнейшем увеличении т-ры *W* снова растет, так как приобретает значение вырожденное разветвление другого типа: $RCHO + O_2 \rightarrow R\dot{C}O + H\dot{O}_2$. Г. Королев

70087. **Исследование кинетики и механизма термического распада изобутилена. Лядова Ю. И., Веденеев В. И., Воеводский В. В.**, Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 6, 1269—1271

Изучалась кинетика и состав продуктов термич. распада изобутилена (I) при 542—620° и давл. 100—500 *мм* рт. ст. Найдено, что распад идет по 1-му порядку с энергией активации 49,5 *ккал/моль*. Основными газообразными продуктами р-ции являются CH_4, C_3H_6, C_2H_4 и H_2. В небольших кол-вах обнаружены C_2H_6 и C_3H_8. По балансу между израсходованным I и общим кол-вом газообразных продуктов р-ции вычислено что ~ 1/3 прореагировавшего I переходит в жидкость. Проведен также крекинг смеси I : C_2H_4 = 1 : 1 при 600°. Добавка C_2H_4 ускоряет распад I. Основная масса прореагировавшего C_2H_4 превращается в C_2H_6. Кол-во основных продуктов крекинга I уве-

личивается, но их соотношение остается практически неизменным. Эти результаты рассматриваются авторами как свидетельство в пользу цепного механизма термич. распада I. В. Веденеев

70088. **Кинетика и механизм самотормозящегося продуктами распада цепного крекинга парафиновых углеводородов. Степухович А. Д.**, Уч. зап. Саратовск. ун-т, 1957, 56, 51—99

Обзор работ автора. Библ. 29 назв. В. В.

70089. **К механизму газофазного нитрования алифатических углеводородов. Гайзелер, Рейнгардт** (Zum Mechanismus der Dampfphasenitrierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Geiseler G., Reinhardt H.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 2, 296—302 (нем.)

Измерялись скорости газофазного нитрования C_2H_6 азотной к-той и термич. распада нитроэтана при временах контакта τ 0,5—2,25 сек. и 380—470°. Выход нитроуглеводородов при всех временах контакта в зависимости от т-ры проходит через максимум и не превышает 30—35% от введенной HNO_3. Величина энергии активации нитрования, определенная из зависимости $\lg {}^1/\tau$ от ${}^1/T_{(макс)}$, равна 48 *ккал/моль*. HNO_3 убывает по закону 1-го порядка; $k = 4{,}49 \cdot 10^{15}$ exp$(-47\,500/RT)$ сек$^{-1}$. Распад нитроэтана при 460° подчиняется закону 1-го порядка; $k = 2{,}585 \cdot 10^{11}$ exp$(-40\,200/RT)$ сек$^{-1}$. Авторы считают, что определяющей стадией процесса нитрования является распад HNO_3 на радикалы NO_2 и OH. Г. Капралова

70090. **Катализ автоокисления циклогексена следами металлов в неполярной среде. Часть 1. Соли металлов. Часть 2. Соли металлов в присутствии комплексообразующих веществ. Чок, Смит** (Catalysis of cyclohexene autoxidation by trace metals in nonpolar media. Part 1. Metal salts. Part 2. Metal salts in the presence of chelating agents. Chalk A. J., Smith J. F.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 9, 1214—1234; 1235—1245 (англ.)

1. Изучена кинетика окисления циклогексена (I) при 30—60° в присутствии стеаратов, салицилатов и гептоатов Cu^{+2}, Mn^{+2}, $Mn^{3}+$, $Fe^{3}+$, $Co^{3}+$, $Co^{2}+$ и некоторых других солей, а также в присутствии нерастворимых в I солей Cu и Zn. Р-ция гомогенна. На начальных стадиях (до 10% превращения) р-ции кол-во образовавшейся гидроперекиси соответствует израсходованному O_2. Кажущаяся энергия активации р-ции падает по мере увеличения степени превращения. Авторы считают, что окисление I в изучаемых условиях есть свободнорадикальная цепная р-ция. Эффективность катализатора зависит от аниона; нерастворимые соли менее эффективны, чем растворимые. При совместном присутствии гептоатов $Fe^{3}+$ и $Cu^{2}+$ наблюдается синергетич. эффект. Различную эффективность катализаторов авторы связывают с их восстановительными потенциалами и блокирующим действием на образование комплекса между катализатором и гидроперекисью. Инициирующей р-цией, по мнению авторов, является распад этого комплекса на свободные радикалы. В некоторых случаях инициирование может происходить и при взаимодействии катализатора с I. Катализаторы (особенно соли $Mn^{2}+$) наряду с их инициирующим действием благоприятствуют обрыву цепи.

2. Комплексообразующие в-ва (КВ) (этилендиаминтетраацетат, αα′-дипиридил, салициловая и гептановая к-ты, дициклогексилдитиооксамид, салицилиденамин и др.) оказывают активирующее или ингибирующее действие на катализ окисления I в зависимости от природы КВ и соли металла. Скорость окисления I уменьшается в присутствии КВ, содержащих O и S и не меняется при КВ, содержащих только группу NO_2. Катализ солями Fe активируется добавками КВ, а катализ солями Mn не зависит от присутствия изученных КВ. Указывается на возможность образования комплексов КВ-соль металла-гидроперекись олефина, имеющих различную катализирующую активность. Действие КВ авторы связывают с изменением восстановительных потенциалов катализаторов. З. Майзус

70091. **Сопряженное декарбоксилирование при автоокислении декстропимаровой кислоты. Ерофеев Б. В., Мицкевич Н. И., Сороко Т. И.**, Докл. АН БССР, 1958, 2, № 1, 20—23

Окисление декстропимаровой к-ты в р-ре нафталина в присутствии инициатора $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ при 85,6° сопровождается сопряженным процессом декарбоксилирования. С увеличением конц-ии инициатора (от 0,001 до 0,036 моля ацетата Co на моль к-ты) растет как кол-во поглощенного O_2, так и кол-во выделившегося CO_2. Фактор индукции равен 0,25 и мало зависит от конц-ии добавленного инициатора и глубины р-ции. З. Майзус

70092. **Изучение кинетики реакции между оксалат-ионом и церием (4+) в водном р-ре серной кислоты. Додсон, Блэк** (A study of the kinetics of the reaction between oxalate ion and cerium (IV) in aqueous sulfuric acid solution. Dodson Vance H., Black Arthur H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3657—3659 (англ.)

Р-ции 0,01 *M* $Ce^{4}+$ с оксалат-ионом, биоксалат-ионом и со щавелевой к-той (конц-ии 0,007—0,005 M) при 19—35° следуют 2-му порядку со скоростью, зависящей от конц-ии H_2SO_4. Энергии активации для 0,5; 1,0 и 2 *M* H_2SO_4 равны соответственно 16,9; 16,7 и 15,8 *ккал/моль*. Авторы считают, что стадией, определяющей скорость р-ции, может быть $2Ce(SO_4)_3^{2}- + HC_2O_4^- \rightarrow 2Ce^{3}+ + 2CO_3 + 5SO_4^{2}- + HSO^{4}-$ или $2Ce(SO_4)_3^{2}- + H_2C_2O_4 \rightarrow 2Ce^{3}+ + 2CO_2 + 4SO_4^{2}- + 2HSO_4^-$ и что падение константы скорости с увеличением конц-ии H_2SO_4 связано с увеличением конц-ий HSO_4^- и $SO_4^{2}-$. М. Винник

70093. **Окисление ацетона и метилэтилкетона ионами церия в водном растворе. Венкатакришнан, Сантаппа** (Oxidation of acetone and methyl ethyl ketone by ceric ions in aqueous solution. Venkatakrishnan S., Santappa M.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 16, № 1—2, 73—84 (англ.)

Окисление ацетона и метилэтилкетона ионами Ce^{4+} в р-ре $HClO_4$ изучалось при 25—35°. Скорость р-ции прямо пропорциональна конц-иями ионов Ce и кетона в 1-ой степени. Предполагается, что активной формой кетона в окислительном процессе является енольная форма. Возможный механизм взаимодействия Ce^{4+} (на примере ацетона): $Ce^{4}+ + H_2O \rightleftarrows Ce(OH)^{3}+ + H^+$; $CH_3COCH_3 + H^+ \rightleftarrows CH_3C^+(OH)CH_3$; $CH_3C^+(OH)CH_3 \rightleftarrows CH_3C(OH)=CH_2$; $Ce^{4}+ + CH_3C(OH)=CH_2 \rightleftarrows$ комплекс → продукты р-ции. Определены термодинамич. константы для образования комплекса $Ce^{4}+$ с кетоном и константы равновесия (*л/моль*) комплексов при различных т-рах: для ацетона 4,0 (25°); 3,5 (30°); 3,0 (35°); для метилэтилкетона $K = 17{,}25$ (25°), 5,0 (30°) и 1,6 (35° С). Энергии активации р-ции окисления ацетона и метилэтилкетона ионами Ce равны 16,2 и 20,4 *ккал/моль*. В. Пикаева

70094. **Степень подверженности Cr(4+) замещению. Огард, Тауб** (Liability of Cr (IV) to substitution. Ogard Allen E., Taube Henry), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 357—358 (англ.)

Диссоциация $CrCl^{2}+ \cdot aq$ в кислом р-ре в присутствии окислителей следует кинетич. ур-нию $-d(CrCl^{2}+)/dt = k(CrCl^{2}+)(Mn^{3}+)/(H^+) \cdot Mn^{3}+$ получался при окислении $Mn^{2}+$ Ce(4+) или $Co^{3}+$. В предложенном механизме за медленной стадией $Mn^{3}+ + CrCl^{2}+ \rightarrow Cr(4+) - Cl^- + Mn^{2}+$ следует очень быстрое разложение комплекса $Cr(4+) - Cl^- \rightarrow Cr(4+) + Cl^-$ и бы-

страя р-ция $Cr(4+) + Mn^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + Mn^{3+}$. Диссоциация $(NH_3)_5CrCl^{2+}$ идет в $\sim$ 25 раз медленнее, чем $(H_2O)_5CrCl^{2+}$; по-видимому, атака Mn^{3+} идет главным образом на атом O, а не на Cl. А. Ревзин

70095. **О вероятном происхождении и природе радикалов при полимеризации в ходе взаимодействия хлората с сульфитом. Эруин** (The preparation of block copolymer of styrene and methyl methacrylate. Urwin J. R.), J. Polymer Sci., 1958, **27**, № 115, 580—581 (англ.)

Автор считает, что полимеризация в системе $HClO_3$—H_2SO_3 наступает благодаря образованию радикала HSO_3 при распаде промежуточной $H_2S_2O_6$, и критикует взгляды Томаса и др. (РЖХим, 1957, 77278). А. Ревзин

70096. **Механизм реакции окисления бромом. I. Кинетическое изучение реакции между глюкозой и щелочным бромом. II. Кинетика реакции между бромом и аммиаком. Гровер, Мехротра** (Mechanism of oxidation reactions of bromine. I. A kinetic study of the reaction between glucose and alkaline bromine. II. Kinetics of the reaction between bromine and ammonia. Grover K. C., Mehrotra R. C.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, **14**, № 5-6, 345—356, 357—360 (англ.)

I. В р-ции окисления глюкозы бромом в щел. р-ре при 15—25° основным окисляющим агентом, как показали авторы, является недиссоциированная молекула HBrO. Расчетным способом и экспериментально найдено, что конц-ия HBrO в системе достигает максимума при pH 7,7. Скорость р-ции также достигает максимума при pH 7,79—7,89. Р-ция бимолекулярна.

II. Тем же методом авторы нашли, что при окислении NH_3 щел. р-ром брома окислителем является, по-видимому, ион BrO^-. Л. Обухова

70097. **К кинетике взаимодействия азотной кислоты с азотистоводородной кислотой. Зель, Вёльфле, Цварг** (Zur Kinetik der Umsetzung von Salpetriger Säure mit Stickstoffwasserstoffsäure. Seel F., Wölflee R., Zwarg G.), Z. Naturforsch., 1958, **13b**, № 2, 136—137 (нем.)

Кинетика р-ции $NO_2^- + N_3^- + 2H^+ \rightarrow N_2 + N_2O + H_2O$ при низких конц-иях NO_2^- и высоких N_3^- в присутствии X–NO_3^-, Cl^-, Br^-, J^- при pH $\sim$ 5 и ионной силе р-ра 1,2 подчиняется ур-нию $-d(NO_2^-)/dt = [k_1(N_3^-) + k_2(X^-)] \cdot (NO_2^-)\{H^+\}^2$; {} — активность. Результаты согласуются со схемой Ингольда (Ingold C. K., Bull. Soc. chim. France, 1952, 19, 667). k_2 для всех X приблизительно одинаковы, что указывает на наличие р-ции $NOOH + N_3H$ наряду с лимитирующей стадией $NOOH_2^+ + N_3^-$. В присутствии $CH_3CO_2^-$ скорость р-ции значительно выше. По-видимому, в этом случае происходит образование иона $CH_3CO_2H_2^+$, который в стадии, лимитирующей скорость р-ции, при взаимодействии с NO_2^- дает CH_3COONO. А. Ф. Ревзин

70098. **Кинетика реакции между персульфатом калия и тиосульфатом натрия. Миура, Мията, Отани, Йокохата, Огава** (Kinetics of the reaction between potassium persulfate and sodium thiosulfate. Miura Masaji, Miyata Tetsuo, Otani Sadaichi, Yokohata Akira, Ogawa Tamotsu), J. Sci. Hiroshima Univ., 1956, **A19**, № 3, 507—511 (англ.)

Кинетика р-ции между тщательно очищенными $K_2S_2O_8$ и $Na_2S_2O_3$ в водн. р-ре изучалась при 25°. Примеси, содержащиеся в обычной дистил. воде, ускоряют р-цию. Скорость р-ции следует 1-му порядку и почти не зависит от конц-ии $Na_2S_2O_3$. Предложен механизм р-ции: $S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + {}^1/_2O_2$ (медленно); $2HS_2O_3^- + {}^1/_2O_2 \rightarrow S_2N_6^{2-} + H_2O$. При добавлении KNO_3 скорость р-ции увеличивается с ростом конц-ии KNO_3. А. Ф. Ревзин

70099. **Кинетика и механизм разложения дитиокарбаминовых кислот в кислом растворе. Полярографическое изучение. Зуман, Заградник** (Kinetik und Mechanismus der Zersetzung der Dithiocarbaminsäuren in saurer Lösung. Polarographische Studie. Zuman P., Zahradník R.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **208**, № 1-2, 135—140 (нем.)

По уменьшению высоты анодной волны со временем полярографически исследовано разложение ряда моноалкилзамещ. дитиокарбаминовых к-т (I) и дитиокарбаминовой к-ты пирролидина (II) на соответствующий амин и CS_2 в р-рах с различными pH. Разложение I и II в буферных р-рах подчиняется р-ции 1-го порядка; константа скорости K_1 падает с ростом pH р-ра, причем кривая зависимости K_1/K(кисл.) — pH по форме аналогична кривой диссоциации (K(кисл.) $= K_1$ в сильнокислых р-рах). По мнению авторов, разложению I предшествует присоединение протона к азоту I, чем и объясняется наблюдаемая зависимость K_1 от pH. В щел. среде протекает обратная р-ция — взаимодействие амина с CS_2 с образованием I. Изменение K_1 при изменении природы алкила I объяснено влиянием алкильных групп на электронную плотность у N I. Отмечено, что между энергией активации разложения различных I и логарифмом частотного фактора (предэкспонента ур-ния Аррениуса) существует линейная зависимость, указывающая на неизменность механизма р-ции и одну и ту же природу активированного состояния при разложении разных I. С. Майрановский

70100. **Реакции изотопного обмена между селеноцианидами и цианидами. Сообщение I. Изотопный обмен между KSeCN и KCN. Беллуко, Бруно, Скьявон** (Reazioni di scambio isotopico tra selenocianuri e cianuri. Nota I. Ssambio isotopico tra KSeCN e KCN. Belluco Umberto, Bruno Maria, Schiavon Gaetano), Ricerca scient., 1958, **28**, № 1, 111—115 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследован изотопный обмен в р-ре CH_3OH между KSeCN и KCN, меченными C^{14}. Выбор CH_3OH обусловлен достаточной стабильностью в нем селеноцианида. Для изолирования обоих соединений 5 *мл* спирт. р-ра смешивались с 3 *мл* насыщ. водн. р-ра $Zn(NO_3)_2$, содержащего NH_4Cl. Осажденный $Zn(CN)_2$ центрифугировался, растворялся в NH_3, повторно осаждался уксусной к-той и применялся для определения радиоактивности. Из водно-спиртового р-ра после осаждения $Zn(CN)_2$ с помощью $AgNO_3$ осаждался Ag-селеноцианид. Как при применении меченого цианида, так и меченого селеноцианида обмен протекает с измеримой скоростью, а суммарная радиоактивность обоих в-в остается постоянной и $\ln(1-F)$, где F — степень обмена, линейно зависит от времени р-ции, что свидетельствует о протекании неосложненной р-ции обмена. Энергия активации р-ции в интервале 0°—20° равна 8,9 *ккал/моль*, что несколько ниже, чем в р-циях нуклеофильного замещения при атоме серы вместо селена и находится в соответствии с различием электронных работ, образующих связи в том и другом случае. Порядок р-ции в отношении каждого из реагентов значительно выше первого. Определение порядка реакции проводилось при постоянной ионной силе. Протекание изотопного обмена со значительной скоростью в изучавшейся системе отличает ее от системы тиоцианид — цианид. В. Щекин

70101. **Кинетический изотопный эффект и его использование для изучения азосочетаний. Цоллингер** (Kinetische Isotopeneffekte und ihre Anwendung bei der Untersuchung von Azokupplungen. Zollinger H.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 8, 204—210 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 47 назв. А. Ревзин

70102. **Температурная зависимость углеродного изотопного эффекта в кислом гидролизе мочевины. Янкунч, Визи** (Temperature dependence of the carbon isotope effect in the acid hydrolysis of urea. Yankwich Peter E., Veazie Audrey E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1835—1838 (англ.)

В области 60—96° изучена температурная зависимость углеродного изотопного эффекта кислого гидролиза мочевины. Отношение констант скоростей меняется в указанном интервале т-р от 1,0496 до 1,0449. На основе слейтеровской модели и более простой 3-центровой модели предложено объяснение температурной зависимости изотопного эффекта.

Е. Никитин

70103. **Термический распад 2,2′-динитрила азоизомасляной кислоты. Ван-Хук, Тобольский** (The thermal decomposition of 2,2′-azo-bis-isobutyronitrile. Van Hook J. P., Tobolsky A. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 779—782 (англ.)

С помощью УФ-спектров, а также манометрически определена скорость распада динитрила азоизомасляной к-ты при 37—100° в р-ре C_6H_6 или $C_6H_5CH_3$ в отсутствие O_2. Для константы скорости k мономолекулярного распада с привлечением литературных данных получено выражение $k = 1{,}58 \cdot 10^{15} \exp(-30\,800/RT)$.

Р. Милютинская

70104. **Кинетика катализируемого щелочью распада перекиси бензил-*трет*-бутила. Белл, Мак-Дугалл** (The kinetics of the base-catalysed decomposition of benzyl tert.-butyl peroxide. Bell R. P., McDougall A. O.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1697—1698 (англ.)

Спектрофотометрически исследована кинетика распада (Р) перекиси бензил-*трет*-бутила (I) с образованием бензальдегида (II) и *трет*-бутилового спирта (III) в присутствии оснований. Р I в среде III в присутствии пиперидина (IV) сопровождается быстрой р-цией II с IV. В р-ре хлорбензола в присутствии триэтиламина (V), коллидина и 2,6-лутидина скорость р-ции пропорциональна конц-ии I и конц-ии амина. Для р-ции I в присутствии V в интервале 25—80° энергия активации составляет 12 *ккал/моль*, предэкспонент 10^4 *л/моль сек*, что указывает на повышенную полярность активированного комплекса по сравнению с реагентами. Значения каталитич. констант скорости при 80° возрастают с увеличением константы основности амина (общий основной катализ) и находится в согласии с механизмом р-ции (Kornblum H. E., DeLaMare, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 880), согласно которому в лимитирующей стадии амин отщепляет протон от молекулы перекиси с образованием карбаниона, синхронно распадающегося с образованием альдегида и иона алкоголята.

И. Моисеев

70105. **Бимолекулярный и мономолекулярный гидролиз бензоилхлорида в ацетон-водных смесях и влияние растворителя на скорость реакции. Келли, Уотсон** (Bimolecular, unimolecular and solvent contributions to the rate of hydrolysis of benzoyl chloride, in acetone-water mixtures. Kelly M. J., Watson G. M.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 3, 260—263 (англ.)

Кондуктометрически измерена скорость гидролиза бензоилхлорида в р-рах ацетона, содержащих 10—70% H_2O, в интервале 0°—55°. В р-ре одновременно протекает бимолекулярная и мономолекулярная р-ции, значения констант скорости которых возрастают с увеличением конц-ии H_2O согласно ур-ниям $k_2' = k_2[H_2O]^q$ и $k_1' = k_1[H_2O]^n$. Показатель степени n меняется от 0,370 при 0° до 0,877 при 55°, $q = 8$ и не зависит от т-ры. Из изменений k_2 и k_1 с изменением т-ры вычислены значения энергии активации в 100%-ном ацетоне для бимолекулярной р-ции 11,0, для мономолекулярной р-ции 20,0 *ккал/моль*.

И. Моисеев

70106. **Кинетика сольволиза хлористого бензила в смешанном растворителе вода — уксусная кислота. Барбьери, Фьорани, Олеари** (Cinetica di solvolisi del cloruro di benzile nel solvente misto acqua — acido acetico. Barbieri Giorgio, Fiorani Mario, Oleari Luigi), Ricerca scient., 1958, 28, № 2, 296—312 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследована кинетика сольволиза хлористого бензила (I) при 80 110 и 120° в смешанном р-рителе вода — уксусная к-та, при изменении конц-ии воды от 0 до 13 *моль/л*, конц-ии I $5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* и конц-ии H_2O + + CH_3COOH порядка 16—20 *моль/л*. Эксперим. результаты хорошо описываются кинетич. ур-нием для обратимых р-ций вида $A \rightleftarrows B + C$. Зависимость константы скорости прямой р-ции (K_1) от конц-ии H_2O позволяет заключить, что исследуемая р-ция не является р-цией ацидолиза, катализируемой водой, но что в смеси параллельно протекают р-ции гидролиза и ацидолиза и, следовательно, $K_1 = k_1[CH_3COOH] + k_2[H_2O]$, где k_1 и k_2 — соответственно константы скорости р-ции ацидолиза и гидролиза. Формально скорость обратной р-ции зависит от $[HCl]^2$, однако в действительности эта величина должна быть заменена произведением [HCl] на сумму конц-ий бензилацетата и бензилового спирта, что в свою очередь предполагает одинаковую реакционную способность обоих в-в по отношению к HCl при любых соотношениях $H_2O : CH_3COOH$.

В. Щекин

70107. **Кинетика гидролиза дихлорметилена. Фелс, Молуин-Хьюз** (The kinetics of the hydrolysis of methylene dichloride. Fells I., Moelwyn-Hughes E. A.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1326—1333 (англ.)

Кинетика гидролиза CH_2Cl_2 изучалась при 80—150°. Определялись конц-ии H^+, Cl^- и HCHO по ходу р-ции. В нейтр. и кислых водн. р-рах происходит колич. р-ция 1-го порядка по ур-нию $CH_2Cl_2 + H_2O \to CH_2O + 2HCl$ (1). Зависимость константы скорости k_1 от абс. т-ры T имеет вид $k_1 = 98{,}4408 - 29{,}66 \lg T - 10597{,}3/T$. Термодинамич. расчетами показано, что р-ция практически необратима; некоторое уменьшение k_1 после 75%-ного превращения объясняется изменением ионной силы р-ра в ходе р-ции. Стадия $CH_2Cl_2 + H_2O \to CH_2Cl \cdot OH + HCl$ лимитирует скорость р-ции. В щел. р-ре идет р-ция $CH_2Cl_2 + 2OH^- \to CH_2O + Cl^-$ по 2-му порядку с энергией активации 26221 ± 450 *кал/моль*. Одновременно происходит р-ция (1), р-ция Канниццаро, полимеризация в сахара и другие р-ции. Р-ция Канниццаро в изученных условиях (конц-ия $CH_2O < 5$ *мМ/л*) следует 3-му порядку, $k_3 = 11{,}7669 - 4819{,}8/T$, что согласуется с литературными данными (Pajunen, Suomen kem., 1948, 21B, 21), и не противоречит механизму, предложенному Абелем (РЖХим, 1956, 9369).

А. Ревзин

70108. **Влияние растворителя на кинетику реакции образования уксусно-этилового эфира. Абашидзе К., Кокочашвили В.**, Тр., Тбилисск. ун-та, 1957, 62, 183—188 (груз.; рез. русск.)

70109. **Гидролиз и обмен дейтерия дибромфторметана и фтордийодметана. Хайн, Баттеруэрт, Лангфорд** (The hydrolysis and deuterium exchange of dibromofluoromethane and fluorodiiodomethane. Hine Jack, Butterworth Richard, Langford Paul P.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 819—824 (англ.)

Определены константа скорости, энтальпия активации и энтропия активации для р-ций основного гидролиза $CHFBr_2$ и $CHFJ_2$ в водн. р-рах и для р-ций обмена дейтерием соответствующих дейтерогалоидопроизводных с легкой водой. Р-ция обмена дейтерием протекает гораздо быстрее гидролиза, поэтому влиянием последнего при расчетах пренебрегали. Скорость обмена дейтерием у $CDFBr_2$ приблизительно такая же,

какую можно ожидать, если исходить из данных для других галоидных форм; $CDFJ_2$ обменивается действием аномально быстро. Изучено также влияние прибавления солей с различными анионами на гидролиз $CHFBr_2$, $CHClBr_2$ и $CHClBr_2$. Из анализа полученных данных следует, что при гидролизе всех четырех тригалоидометанов обратимо образуется анион тригалоидометила, который разлагается на ион галогена и дигалоидометилен. Последний быстро реагирует или с ионом галогена, образуя анион тригалоидометила, или с водой и щелочью, образуя CO или анион муравьиной к-ты. Отношение констант скоростей этих р-ций дигалоидометиленов приблизительно одинаково для CH_2Cl_2 и CH_2ClBr и в несколько раз меньше для CH_2FBr. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 28648. А. Никеров

70110. **Кинетика реакции 2-этоксикарбонил-2-йодоциклогексана с ионами йода. Белл, Вогелсонг** (Kinetics of the reaction between 2-ethoxycarbonyl-2-iodocyclohexanone and iodide ions. Bell R. P., Vogelsong D. C.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 243—245 (англ.)

При 25° измерены константы K_1 кето-енольного равновесия 2-этоксикарбонилциклогексана (RH) и константа K_2 его диссоциации: $K_1 = 0{,}0204$, $K_2 = 1{,}9 \cdot 10^{-11}$. При этой же т-ре определена скорость р-ции 2-этоксикарбонилйодоциклогексана (RJ) с избытком J^-. Из этих данных, используя известные значения констант равновесия р-ций $RH + J_2 \rightleftarrows RJ + H^+ + J^-$ и $J_2 + J^- = J_3^-$, авторы рассчитывают константы скоростей 2-го порядка р-ций: J_2 и J_3^- с енольной формой RH k_3, k_4 и с ионами HR k_5, k_6. При 25° $k_3 = 3{,}8 \cdot 10^5$; $k_4 = 5{,}4 \cdot 10^3$; $k_5 = 4{,}7 \cdot 10^9$; $k_6 = 2{,}3 \cdot 10^8$ *л/моль сек.* Ф. Дьячковский

70111. **Кинетика реакций Зандмейера и Меервайна. Диккерман, Вейсс, Ингберман** (The kinetics of the Sandmeyer and Meerwein reactions. Dickerman S. Carlton, Weiss Karl, Ingberman Arthur K.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1904—1911 (англ.)

Изучена кинетика р-ций Зандмейера (1) и Меервайна (2) для хлорида 2,4-дихлорбензолдиазония (I) при 35° в водн. р-ре ацетона (II). В отсутствие $CuCl_2$ происходит лишь частичное разложение и образуется 1,5-ди-(2,4-дихлорфенил)-3-ацетилформазан. Показано, что при р-ции $CuCl_2$ с II образуется хлорацетон (III), H^+ и $CuCl_2^-$. В р-ции 1 в присутствии $CuCl_2$ происходит колич. выделение N_2 и образуются III, 1,3-дихлорбензол и 1,2,4-трихлорбензол. Скорость разложения I увеличивается с ростом конц-ии II или $CuCl_2$. Кинетич. данные согласуются с предположением, что выделение N_2 происходит в результате р-ции катиона диазония с Cu_2Cl_2, лимитирующей скорость всей р-ции. Источником Н для образования арилов является II. Р-ция 2 проводилась с C_6H_6, акрилнитрилом (IV), метилметакрилатом (V), стиролом (VI) и α-метилстиролом (VII). В присутствии воздуха кинетич. кривые имеют S-образный вид; при р-ции с C_6H_6 достигается колич. выход N_2; скорость р-ции и выход N_2 уменьшаются в ряду IV—VII. В отсутствие воздуха константа скорости р-ции обратно пропорциональна начальной конц-ии I; VII, IV и V несколько увеличивают скорость разложения, а C_6H_6 и VI подавляют ее. Авторы считают, что обе р-ции протекают по окислительно-восстановительному радикальному механизму, предложенному ранее (РЖХим, 1957, 770). Для р-ции 2 в присутствии воздуха предполагается образование перекисных радикалов. А. Ревзин

70112. **Реакционная способность эфиров пятивалентного фосфора по отношению к анионам. Хадсон, Харпер** (The reactivity of esters of quinquevalent phosphorus towards anions. Hudson R. F., Harper D. C.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1356—1360 (англ.)

Изучена кинетика р-ции триметилфосфата, диметилэтилфосфоната, дибензилметилфосфоната и метилдиэтилфосфината с H_2O, Cl^-, Br^-, SCN^-, J^-, $S_2O_3^{2-}$ и OH^- при разных т-рах. Для всех анионов (кроме OH^-) логарифм константы скорости пропорционален окислительно-восстановительному потенциалу аниона; скорость р-ции с OH^- значительно выше. С ростом т-ры эта разница уменьшается. Авторы считают, что для анионов происходит бимолекулярная р-ция замещения у насыщ. атома С, в то время как для OH^- преимущественно идет аналогичная р-ция с более низкой энергией активации у атома Р. Описаны методы приготовления исходных в-в. См. также РЖХим, 1957, 30012. А. Ревзин

70113. **Кинетика реакции тиосульфата и бромацетата в присутствии электролитов. Корсаро, Смит, Стивенс** (Kinetics of the thiosulfatebromoacetate reaction in the presence of electrolytes. Corsaro Gerald, Smith Ronald W., Stephens Howard L.), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 4, 229—235 (англ.)

Исследована кинетика р-ции между ионами тиосульфата (I) и бромацетата (II) в водн. р-рах, содержащих 10 и 40% этанола и 72% изопропанола, в присутствии 0,0005—0,005 *M* нитратов тория (III) и лантана (IV). Скорость р-ции в присутствии IV пропорциональна конц-ии I и II в 1-й степени, а в присутствии III — 2-й степени конц-ии I и 1-й степени конц-ии II. При увеличении конц-ии III и IV константа скорости возрастает, если конц-ия соли не превышает конц-ию реагентов, и падает, если конц-ия соли больше конц-ии I. Константа скорости, полученная экстраполяцией к ионной силе, равной нулю, возрастает с уменьшением диэлектрич. постоянной р-рителя. Предполагается, что р-цию лимитирует взаимодействие между II и ионной парой, состоящей из I и катиона IV. В случае III в лимитирующей стадии II реагирует с двумя ионными парами. И. Моисеев

70114. **Кинетика и механизм хлорирования триэтилфосфортиолата в разбавленных водных растворах при 25°. Лорди, Эпстейн** (Kinetics and mechanism of chlorination of triethylphosphorothiolate in dilute aqueous media at 25°. Lordi Nicholas G., Epstein Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 3, 509—515 (англ.)

Изучены кинетика и механизм хлорирования триэтилфосфортиолата (I) при постоянных pH в пределах 4—10 и различных конц-иях ионов Cl и I. При pH 4—5 хлорирование представляет собой очень быструю р-цию между I и Cl_2, причем скорость р-ции определяется скоростью образования Cl из HClO, ионов гипохлорита и ионов хлора (активный галоген). При pH 6—7, наряду с р-цией взаимодействия с молекулярным Cl_2, I хлорируется одновременным воздействием HClO и иона гипохлорита. Последняя р-ция почти не идет при высоких конц-иях Cl. При pH 8—10 хлорирующим агентом является ион гипохлорита. При любом pH скорость поглощения активного галогена 1-го порядка по отношению к конц-ии активного галогена. Выведены кинетич. ур-ния рассматриваемых р-ций. Из кинетич. данных делается вывод, что механизм хлорирования I аналогичен хлорированию сульфидов. Ю. Ершов

70115. **Реакция обмена сульфогруппы на оксигруппу в ароматическом ряду. 1. Исследование кинетики обмена сульфогруппы натриевой соли β-нафталинсульфокислоты на оксигруппу. 2. Исследование кинетики обмена сульфогруппы натриевых солей 2,6- и 2,7-дисульфокислот нафталина на оксигруппу.**

Ворожцов Н. Н., мл., Шейн С. М., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 2, 208—212; 213—216

1. Кинетика обмена сульфогруппы натриевой соли β-нафталинсульфокислоты (I) на оксигруппу под действием NaOH изучалась при 300—330°. Применена новая методика измерения скорости р-ции, позволяющая сократить продолжительность нагревания до 2—3 мин. Константа скорости р-ции 2-го порядка рассчитывалась с учетом увеличения объема системы за счет прибавления I к р-ру NaOH и за счет термич. расширения р-ра: $k = 1{,}37 \cdot 10^{-3}$ (300°), $2{,}65 \cdot 10^{-3}$ (310°), $4{,}28 \cdot 10^{-3}$ (320°), $7{,}36 \cdot 10^{-3}$ (330°). Зависимость константы скорости р-ции от т-ры выражается ур-нием $\lg k = 11{,}73 - 8300/T$ (k в *л/моль мин*). Энергия активации равна 37,9 *ккал/моль*.

2. Кинетика обмена сульфогруппы Na-соли 2,6-дисульфокислоты нафталина (II) изучалась при 240—270° и Na-соли 2,7-дисульфокислоты (III) при 210—240°. Замещение одной сульфогруппы на оксигруппу в III происходит легче, чем в II, при этом заметного превращения 2-й сульфогруппы не происходит. Установлено, что обе р-ции протекают по закону 2-го порядка. Зависимость константы скорости р-ции от т-ры выражается ур-нием $\lg k = 1524 - 9500/T$ для II и $\lg k = 12{,}19 - 7800/T$ для III (k в *л/моль мин*).

В. Пикаева

79116. Алкилирование бензола олефинами. IV. О механизме реакции. Чирков Н. М., Рустамов Х. Р., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 210—223 (рез. англ.)

На основании опытных данных (часть III, РЖХим, 1957, 18576) предполагается, что механизм р-ции алкилирования C_6H_6 пропиленом в присутствии H_2SO_4 в основном имеет ионный характер. Лимитирующими стадиями являются р-ции $C_6H_7^+ + C_3H_7HSO_4$ при образовании пропилбензола и $C_6H_7^+ + (C_3H_7)_2SO_4$ при образовании дипропилбензола. На основании предложенного механизма истинная энергия активации образования пропилбензола из C_6H_6 и C_3H_6 равна 21,5 *ккал/моль*.

А. Ревзин

70117. Бромирование ароматических соединений, катализированное йодистым бромом. Гнанапрагасам Йедданапалли (Iodine bromide catalised bromination of aromatic compounds. Gnanapragasam N. S., Yeddanapalli Lourdu M.), Current Sci., 1957, 26, № 2, 47 (англ.)

Исследовано бромирование фенола бромом и йодистым бромом. Скорость р-ции $d(ArBr)/dt = k[ArH][Br_2][IBr]^m$ (ArBr — ароматич. бромид, m — целое число.) Авторы указывают, что $Y/X = m/m + 2$, где X и Y — начальные мол. конц-ии брома и йода соответственно. $m = 1$ при бромировании фенола в CCl_4. Предложенная схема хорошо описывает бромирование ароматич. соединений.

Г. Капралова

70118. Электронное смещение от связей углерод-водород и углерод-дейтерий. Халеви, Нуссим (Electron release from carbon-hydrogen and carbon-deuterium bonds. Halevi E. A., Nussim M.), Bull. Res. Council Israel, 1956, A5, № 4, 263—264 (англ.)

Измерены константы диссоциации для к-т $C_6H_5CH_2COOH$ 0,775±0,004 и $C_6H_5CD_2COOH$ 0,694±0,006. Отмечается, что величина изотопного эффекта такая же, как и при скоростях сольволиза галогеналкилов и хлорсульфитов. Изотопный эффект объясняется различной величиной индуктивного эффекта.

Х. Багдасарьян

70119. Неэнзиматический гидролиз *n*-нитрофенилфосфата. Холбрук, Уэлле (The non-enzymatic hydrolysis of *p*-nitrophenyl phosphate. Holbrook K. A., Ouellet Ludovic), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 4, 686—690 (англ.; рез. франц.)

Кинетика гидролиза *n*-нитрофенилфосфата (I) изучалась колориметрически в водн. р-ре при pH 2,6—9 и т-ре 68—82°. Р-ция следует 1-му порядку с энергией активации 26 *ккал/моль* при pH 2,6. Скорость р-ции уменьшается с увеличением pH по кривой, аналогичной кривой титрования I. Авторы считают, что зависимость скорости р-ции от pH объясняется наличием разных ионных форм I.

А. Ревзин

70120. Специфические эффекты при кислотном катализе ионообменными смолами. V. Смолы, полученные из стиролсульфоновых эфиров. Чжэнь, Хамметт (Specific effects in acid catalysis by ion exchange resins. V. Resins prepared from styrenesulfonic esters. Chen Catherine Hsia, Hammett Louis P.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1329—1331 (англ.)

Изучено влияние 15 ионообменных смол (ИОС) на кислотный гидролиз этилацетата, этилбутирата, этилгексаноата и метилфенилацетата (I) при 25° в 70%-ном водн. ацетоне. ИОС приготовлялись путем сополимеризации этилового, *н*-бутилового, *н*-гексилового, *н*-октилового, фенилового или фенилэтилового эфира стиролсульфоновой к-ты с дивинилбензолом (в двух случаях с добавкой этилкапроата и I) с последующим гидролизом спирт. группы в водн. или спирт. р-ре NaOH; гидролиз затрудняется при увеличении размера спирт. группы. Каталитич. эффективность q изученных ИОС в несколько раз выше, чем для ИОС, полученных обычным путем при сульфировании сополимера стиролдивинилбензола, в то время как степень набухания в воде значительно меньше, чем для обычных ИОС. Полученные из эфиров с большими спирт. группами, ИОС имеют малую обменную способность и наибольшую q. Авторы считают, что в изученных ИОС чередуются области довольно свободного и плотного сшивания. Чем меньше областей со свободным сшиванием, тем больше q. Описан метод приготовления высших эфиров стиролсульфоновой к-ты. Часть IV см. РЖХим, 1956, 22000.

А. Ревзин

70121. Цели и средства теории пламен. Сполдинг (Ends and means in flame theory. Spalding D. B.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 12—20 (англ.)

Задачи теории пламен рассматриваются с точки зрения практики и изучения механизма р-ции при высоких т-рах. Диффузионные теории исключаются из рассмотрения как лишенные рабочей ценности. Во избежание трудностей теории, создаваемых наличием нулевых градиентов т-ры и конц-ии в конце сгорания, предлагается использование воображаемого каталитич. крана, добавляющего в пламя малое, но конечное кол-во тепла. Для решения ур-ний пламени в более сложных условиях неоднородного течения привлекаются методы теплового и электрич. моделирования.

А. Соколик

70122. Современное состояние теории распространения ламинарного пламени. Карман (The present status of the theory of laminar flame propagation. Kármán Theodore von), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp., London, Chapman and Hall, 1957, 1—11 (англ.)

Излагаются разработанные автором полуэмпирич. методы расчета скоростей пламен без учета диффузии активных центров из сгоревшего газа в зону р-ции, представляющие развитие тепловой теории Зельдовича и Франк-Каменецкого. Для пламен распада O_3, N_2H_4, а также пламен смесей $H = Br_2$ при определении распределения радикалов по зоне р-ции используется метод стационарных конц-ий.

А. Соколик

70123. К вопросу о теории пламени. Клейн (A contribution to flame theory. Klein G. Philos.

Trans. Roy. Soc. London, 1957, A249, № 967 pp. 389—415) (англ.)

Излагается новый метод приближенного решения ур-ний одноразмерных пламен, сначала в общем виде, применительно к простейшей р-ции A → B, а затем к сложным р-циям: A + B ⇄ B + C, р-циям с разветвлениями цепи A ⇄ 2B, A + B ⇄ B + C и р-ции соединения A + B ⇄ 2C. Для сложных р-ций одна из р-ций трактуется как возмущение, налагаемое на равновесие другой р-ции. А. Соколик

70124. **Скорость увеличения свободных турбулентных пламен. Миккелсен, Эрнстейн** (Growth rates of turbulent free flames. Mickelsen William R., Ernstein Norman E.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp. London, Chapman and Hall, 1957, 325—333 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 57097.

70125. **Уравнение для расчета длины факела пламени атмосферных горелок. Норкин Н. Н.**, Тр. Томского ун-та, 1957, 145, 127—130

Вводя новый критерий (Михельсона) $Mi = W/U$ — отношение скорости истечения горючей смеси из горелки к скорости распространения пламени, автор предлагает эмпирич. ф-лу для расчета длины факела: $l = AMid^n m$ где d — диаметр горелки, $n = 1{,}9$; $m = 1$ для ламинарного и (Re/2320) 0,5 для турбулентного режимов. Приводится обобщенная кривая, построенная на основе ф-лы по эксперим. данным для горения водяного газа. А. Соколик

70126. **Измерение констант скоростей быстрых реакций в сверхзвуковом сопле. Уэгенер** (Measurement of rate constants of fast reactions in a supersonic nozzle. Wegener Peter P.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 724—725 (англ.)

С целью выяснения природы хим. процессов, протекающих в газовых потоках при движении реактивных двигателей со сверхзвуковыми скоростями, изучено поведение смесей N_2 + (0,66—0,93%) NO_2 при прохождении их со сверхзвуковой (число Маха равно 2) скоростью через сопло размером 2 × 3 *см*; константа скорости (k) р-ции $N_2 + 2NO_2 \rightleftarrows N_2 + N_2O_4$ (I), протекающей в этих условиях, определялась путем спектрофотометрич. (435±40 *мμ*) измерений конц-ии NO_2 по ходу превращения (данные о константе равновесия р-ции (I) опубликованы ранее; Giauque W. F., Kemp J. D., J. Chem. Phys., 1938, 6, 40)). Разброс значений k на диаграмме k — т-ра (200—300°K) настолько велик, что не представляется возможным судить даже о направлении изменения k с т-рой. Г. Королев

70127. **Горение двухкомпонентных порохов при низких давлениях. Ачариа, Кханна** (Burning of double-base propellants at low pressures. Acharya H. K., Khanna V. M.), Chemistry and Industry, 1958, № 19, 557—558 (англ.)

В атмосфере воздуха и N_2 исследовано горение кордита (состав в % N: нитроцеллюлоза 65 (13,1), нитроглицерин 29,5, карбамид 2) при различных давлениях p (в *см* рт. ст.). При $p < 0{,}4$ горение не могло распространиться, при p 0,4 — 15 порох горел без пламени, при $p > 15$ появлялось пламя, размер которого увеличивался с давлением. Скорости горения кордита в воздухе и N_2 одинаковы до $p = 30$, при более высоких p порох в воздухе горит быстрее. А. Борисов

70128. **О характере вспышки некоторых взрывчатых веществ и влиянии на него давления. Андреев К. К., Самсонов Б. С.**, Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 229—232

Воспламенение ВВ (нитроглицерин, нитрогликоль, диэтиленгликольнитрат, тэн, тетрилтротил) изучалось в стеклянной пробирке, подогреваемой снаружи проволочной спиралью. Авторы считают, что возникновение детонации при горении ВВ обусловливается образованием и взрывом слоя взвеси в-ва в продуктах горения. Образование взвеси, по мнению авторов, происходит за счет эффекта Ландау (турбулизация фронта горения при большой скорости горения и умеренных поверхностном натяжении и вязкости). В опытах авторов образование взвеси могло происходить еще и за счет внешнего подогрева. А. Борисов

70129. **Влияние диаметра заряда на скорость детонации в газовых смесях. Мансон, Геношь** (Effect of the charge diameter on the velocity of detonation waves in gas mixtures. Monson N., Guénoche H.), 6th Sympos. (Internat.) Combustion. New York, Reinhold Publ. Corp.; London, Chapman and Hall, 1957, 631—639 (англ.)

Предлагая, что при детонации газовых смесей в трубах конечного радиуса энергия, выделяющаяся в пристеночном слое толщиной ε, либо равно 0, либо уменьшена по сравнению с энергией, выделяющейся в средней части трубы, авторы дают ф-лу, связывающую скорость реальной детонации с радиусом трубы. Принимается, что крит. радиус равен ε. Авторы считают, что при изменяющемся радиусе трубы верхний и нижний концентрационные пределы детонации не характеризуют свойства смеси. А. Борисов

70130. **О влиянии концентрации и размера частиц окислителя на неустойчивое горение составных твердых ракетных топлив. Грин** (Some effects of oxidizer concentration and particle size on resonance burning of composite solid propellants. Green Leon, Jr), Jet Propuls., 1958, 28, № 3, 159—164 (англ.)

Экспериментальное исследование горения двух групп ракетных топлив с постоянной скоростью горения и различными, в зависимости от конц-ии окислителя, теплотами взрыва и с постоянной теплотой взрыва и различными, в зависимости от размера частиц окислителя, скоростями горения показало, что склонность к неустойчивому горению определяется, по-видимому, скоростью выделения тепла. Эксперименты проводились на трубчатых зернах при т-ре 77° с перхлоратом аммония в качестве окислителя. А. Гладков

70131. **Термоэмиссия электронов с углеродных частиц. Аршинов А. А., Мусин А. К.**, Докл. АН СССР, 1958, 118, № 3, 461—463

В связи с попытками объяснения аномально высокой конц-ии электронов (КЭ), наблюдавшейся в богатых углеводородных пламенах (Shuler K. T., Weber J., J. Chem. Phys., 1954, 22, 491; Sugden T. M., Thrush B. A., Nature, 1951, 168, 703), рассмотрен вопрос об эмиссии электронов с углеродных частиц (УЧ) с учетом рекомбинации с положительно заряженными УЧ. С использованием ф-лы Ричардсона — Дешмена получено выражение для равновесной КЭ в функции т-ры и отношения заряда УЧ к ее радиусу. Из сравнения с экспериментом оценены работа выхода из УЧ (~ 6,8 *эв*, T = 3100—3300° K), размеры УЧ, создающих в основном КЭ (~ 10^{-6} *см*), и время установления равновесия. Отмечается, что если заряд УЧ при потере электрона существенно не увеличивает работу выхода, КЭ не зависит ни от числа УЧ, ни от их размеров. А. Гладков

70132. **Кинетика реакции $AgCl + NaOH \rightarrow AgOH + NaCl$. Шваб, Сарантитис, Керкирас**, Техника хроника. Диминеа эпистимоники экдосис, 1957, 13, № 393-394, 120—126 (греч.)

70133. ***sp*-Гибридизованные орбиты и поверхностные реакции. Кобаяси**, Катагу, 1957, 27, № 1, 41, (японск.)

70134. Фотосорбция кислорода и окиси азота на двуокиси титана. Кеннеди, Ритчи, Макензи (The photosorption of oxygen and nitric oxide on titanium dioxide. Kennedy David R., Ritchie Mowbray, Mackenzie John), Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, № 1, 119—129 (англ.)

При 25° наблюдается необратимое поглощение кислорода двуокисью Ti при облучении светом с длиной волны 3650° A, зависящее от структуры, способа приготовления и предварительной обработки TiO_2. Скорость поглощения зависит от давления O_2, пропорциональна интенсивности падающего света и является сначала параболической, а затем экспоненциальной функцией времени. NO в аналогичных условиях реагирует по механизму $4NO = N_2O + (N_2O_3)$ (адс.) При этом наряду с фотосорбцией наблюдается и медленная темновая р-ция. Авторы предполагают, что фотосорбция на TiO_2 включает стадии начальной обратимой хемосорбции, поверхностной миграции и необратимой адсорбции, вызванной действием света. Я. С.

70135. Поверхностные процессы на ZnO и ее электропроводность в атмосфере водорода. Мясников И. А., Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 4, 841—847 (рез. англ.)

Установлены количественные закономерности, связывающие хемосорбцию водорода на ZnO с электропроводностью ZnO. Предложен один из возможных механизмов увеличения электропроводности ZnO в присутствии водорода. В соответствии с предложенным механизмом изменение конц-ии квазисвободных электронов в полупроводнике в присутствии H_2 связано не непосредственно с хемосорбцией водорода (которая при низких т-рах протекает без изменения электропроводности), а с вторичными процессами: диссоциацией на атомы и последующей ионизацией хемосорбированного водорода с образованием хемосорбированных ионов водорода и электронов проводимости. Сделано предположение, что хемосорбция водорода на электронных полупроводниках типа ZnO, не связанная с изменением электропроводности, протекает на положительных ионах решетки с образованием донорно-акцепторной связи. Из резюме автора

70136. К вопросу о фотокаталитической активности окиси цинка. Памфилов А. В., Муший Р. Я., Научн. ежегодник. Черновицк. ун-т, 1956(1957), **1**, № 2, 218—220

Изучено влияние содержания примеси Li_2O на фотокаталитич. активность ZnO по отношению к р-ции выцветания метиленовой сини. Показано, что при содержании Li_2O 1,5—6% активность ZnO увеличивается, при дальнейшем увеличении содержания Li_2O до 23,5% активность ZnO резко падает. В. Фролов

70137. Действие γ-излучения на твердые катализаторы. Хирота, Сакуяма, Мэсицука (Hirota Kozo, Sakuyama Shigeru, Meshitsuka Gisuke), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 7, 981—982 (японск.)

70138. Исследование процесса обезводороживания скелетного никелевого катализатора. II. Использование методов вакуумного обезводороживания и изотопного разбавления для определения содержания сорбированного водорода. Тупицын И. Ф., Твердовский И. П., Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 3, 598—602 (рез. англ.)

Для определения кол-ва водорода, содержащегося в скелетном Ni-катализаторе, разработан метод изотопного разбавления. Сопоставлением данных, полученных изотопным и вакуумным методами, установлено, что содержание водорода в исследуемом катализаторе составляет в среднем 20—23 *мл* H_2 на 1 *г* сухого порошка. Найдено, что влажные образцы скелетного Ni при нагревании в вакууме до т-р > 100° химически реагируют с парами воды; при этом могут выделяться значительные кол-ва водорода. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 60243. Резюме авторов

70139. Поверхностные свойства кобальтового катализатора в присутствии поверхностного комплекса Co-Si. Чжан Да-юй, Цзэн И-чан, Цзан Цзин-линь, Чэнь-Жун, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 10, 301 (кит.)

70140. Потенциометрический метод исследования каталитических свойств ионов никеля, адсорбированных на силикагеле, в реакции разложения перекиси водорода. Томасси В., Янковска Г., Укр. хим. ж., 1958, **24**, № 2, 162—167

При помощи потенциометрич. измерений можно контролировать процесс активации силикагеля. Если потенциал порошкового электрода находится в пределах от +55 до +160 *мв* по отношению к насыщ. к. э., то силикагель полностью адсорбирует $NiSO_4$ из р-ра и активен как катализатор разложения H_2O_2. Адсорбционные, каталитич. и потенциометрич. свойства взаимосвязаны. В интервале исследованных конц-ий $NiSO_4$ максимума функции Кобозева не найдено, но существует максимум каталитич. активности. Катализатор, изучавшийся Кобозевым, можно исследовать потенциометрически при помощи порошкового электрода в интервале конц-ий р-ров, которые применялись в этой работе. Потенциал порошкового электрода из катализатора перед р-цией является функцией кол-ва адсорбированного $NiSO_4$. Катализатор после р-ции дает новое значение потенциала порошкового электрода. Для конц-ий до 2% адсорбированного $NiSO_4$ в катализаторе потенциал порошкового электрода уменьшается; выше конц-ии 2% значение потенциала растет. При конц-ии 2% катализатор имеет максим. каталитич. активность. Резюме авторов

70141. Об ускоряющем действии SiO_2 на реакцию окисления $Fe(OH)_2$ кислородом воздуха. Краузе, Лежуховская (O działaniu przyśpieszającym krzemionki w reakcji utleniania $Fe(OH)_2$ tlenem powietrza. Krause Alfons, Leżuchowska Janina), Roczn. chem., 1958, **32**, № 1, 29—38 (польск.; рез. нем., англ., русск.)

Найдено, что SiO_2 ускоряет р-цию окисления $Fe(OH)_2$, препятствует образованию γ-FeOOH и ферритов железа и способствует образованию рентгеноаморфных гидроокислов железа. Резюме авторов

70142. О каталитическом окислении As_2O_3 кислородом воздуха в присутствии $Mn(OH)_2$. Краузе, Вольский, Данкевич (O katalitycznym utlenianiu arszeniku tlenem powietrza w obecności wodorotlenku manganawego. Krause Alfons, Wolski Włodzimierz, Dankiewicz Jerzy), Roczn. chem., 1957, **31**, № 3, 783—791 (польск.; рез. русск., нем., англ.)

Показано, что $Mn(OH)_2$ хорошо катализирует окисление As_2O_3 кислородом воздуха при 18°. Исследовано влияние различных параметров на эту систему, pH которой имеет большое влияние на скорость р-ции. Промоторами для $Mn(OH)_2$ служат $Co(OH)_2$ и $Cu(OH)_2$. Резюме авторов

70143. Действие некоторых гетерогенных катализаторов на реакцию окисления аммиака в водном растворе озонированным кислородом. Папко С. И., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 9, 1286—1292

Показано, что на окисление NH_3 озоном в водн. р-рах некоторое каталитич. действие оказывают вольфрамовый ангидрид, металлич. Pt, Pd, Ir и Rh. Каталитич. активность этих в-в почти одинакова. Повышение т-ры в присутствии металлич. Pt от 25 до 70° повышает кол-во окисленного NH_3 с 40,3 до 52,2%

установлено, что при 25° в окислении NH_3 участвуют 2 а при 75° все 3 атома O в молекуле O_3. В. Фролов

70144. **Измерение скорости каталитического окисления двуокиси серы.** Хара (Hara Haruichi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 10, 1255—1257 (японск.)

70145. **Структура Cu—Si сплавов и их каталитическая активность в реакции с хлористым этилом.** Крылов В. Д., Ефремов Ю. Н., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2522—2525 (рез. англ.)

По данным рентгенографич. анализа Cu-Si-сплавы (30—35 вес.% Cu), независимо от их каталитич. активности в р-ции с C_2H_5Cl, состоят из двух фаз: Si и Cu_3Si (η-фаза). В начальный момент в р-цию вступает Si, входящий в состав интерметаллич. соединения Cu_3Si. Образующаяся при этом металлич. Cu и является катализатором дальнейшего процесса синтеза этилхлорсиланов; осаждение Cu на поверхности частиц Si ухудшает контакт Si с C_2H_5Cl и приводит к постепенному снижению скорости р-ции. В. Фролов

70146. **Восстановление метанола на смешанном катализаторе ZnO-CrO_3.** Кавамура, Ириэ (Kawamura Masao, Irie Tsuneo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 696—700 (японск.)

70147. **Скорость выделения кислорода из метанольных смешанных катализаторов ZnO-CrO_3.** Кавамура, Ириэ (Kawamura Masao, Irie Tsuneo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 166—170 (японск.)

70148. **Структура метанольного смешанного катализатора ZnO-CrO_3.** Кавамура, Ириэ, Сираиси, Токунага (Kawamura Masao, Irie Tsuneo, Shiraishi Tatsuo, Tokunaga Katsuyoshi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 162—165 (японск.)

70149. **Скорость гидрогенизации этилена на Pd-черни.** Ямагути, Тэраниси, Тарама (Yamaguchi Masaru, Teranishi Shiichiro, Tarama Kimio), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 759—763 (японск.)

70150. **Активность окисных катализаторов Cu-Cr при гидрогенизации ацетона.** Орито, Кавати (Orito Yoshio, Kawachi Sumi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 703—706 (японск.)

70151. **Механизм восстановления аллилового спирта на цинковом и цинк-медном катализаторах.** Фрейдлин Л. Х., Абидова М. Ф., Султанов А. С., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 4, 498—500

Изучено влияние т-ры р-ции на совместную поликонденсацию 1,2-дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом в присутствии хлористого алюминия. Показано, что с увеличением продолжительности р-ции содержание Cl в сополимере повышается, что указывает на различную относительную активность бензола и хлорбензола при взаимодействии с дихлорэтаном. Предложено ур-ние, связывающее выход сополимера с т-рой и продолжительностью р-ции при данном соотношении компонентов реакционной смеси. Резюме авторов

70152. **I. Исследование каталитической дегидрогенизации бензилового спирта в газовой фазе на твердом катализаторе. II. Влияние на медный контакт загрязнений бензилового спирта соединениями хлора в реакции дегидрогенизации.** Липка, Яворская (I. Badania nad katalitycznym odwodornieniem alkoholu benzylowego w fazie gazowej nad stałym katalizatorem. II. Wpływ zanieczyszczenia alkoholu benzylowego związkami chloru na kontakt miedziany w reakcji odwodornienia. Lipka B., Jaworska I.), Chem. stosow., 1957, 1, № 2, 169—180 (польск.; рез. англ.)

Исследована дегидрогенизация бензилового спирта в бензойный альдегид в проточной системе на Cu-катализаторе, нанесенном на пемзу. При оптимальном режиме (300°, давл. 1 *атм*, объемная скорость 1,33 час$^{-1}$) достигается выход 80% от теоретического. В продуктах р-ции найдены следы бензойной к-ты. Примеси органич. соединений Cl вызывают быстрое обратимое отравление Cu-катализатора, исходная активность которого восстанавливается при регенерации последовательным окислением и восстановлением. С. Киперман

70153. **К вопросу о механизме каталитического гидрирования ацетиленовых гамма-гликолей в присутствии коллоидного палладия.** Левинзон А. Л., Сб. науч. тр. кафедр матем., механ., химии. Ленингр. ин-т точной механ. и оптики, 1957, вып. 24, 112—126

В жидкой фазе в спирт. р-рах или р-ре уксусноэтилового эфира при т-рах 15 и 25° в присутствии колл. Pd-катализатора изучено гидрирование тетраметилбутиндиола (I), ди-(оксициклопентил)-ацетилена (II), тетраэтилбутиндиола (III) и тетрафенилбутиндиола (IV). Кажущаяся энергия активации (*E* в *кал/моль*), вычисляемая условно из температурной зависимости констант скорости 1-го порядка, в присутствии 1,4 *мг* катализатора для гидрирования I и II равна соответственно 12 800 и 12 670. В случае III и IV при том же кол-ве катализатора р-ция идет медленно и скорость р-ции не зависит от т-ры, а при 100 *мг* катализатора *E* соответственно равна 8800 и 9030; в случае IV при 20 *мг* катализатора $E = 12\,670$. По мнению автора, температурный коэф. скорости р-ции слагается из отрицательного температурного коэф. адсорбционного процесса и положительного температурного коэф. хим. процесса. С. Киперман

70154. **Каталитическая дегидратация гомологов тетрагидрофурана.** Шуйкин Н. И., Бельский И. Ф., Мэрузэлэр. АзэрбССР, Элмлэр Акад., Докл. АН АзербССР, 1958, 14, № 2, 115—117 (рез. азерб.)

Изучены р-ции превращений α-этилтетрагидрофурана в проточной системе при давл. 15—20 *мм* рт. ст., т-ре 600° в присутствии TiO_2. Наблюдается образование алифатич. диеновых углеводородов, а также дегидроциклизация с образованием производных пента- и гексациклодиенов, а также C_6H_6. При увеличении объемной скорости кол-во циклогексадиена-1,3 возрастает, а кол-во C_6H_6 уменьшается. С. Киперман

70155. **Электрохимическое исследование катализаторов и механизма каталитического гидрирования. III. Гидрирование кротонового и масляного альдегидов в адсорбционном слое водорода на палладии.** Хомченко Г. П., Вовченко Г. Д., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 3, 159—164

Изучено каталитич. гидрирование кротонового и масляного альдегидов в адсорбционном слое водорода на Pd-электроде. В отличие от Pt на Pd не протекает гидрирования масляного альдегида в адсорбционном слое водорода. Гидрирование кротонового альдегида протекает на Pd так же, как на Pt. Авторы считают, что на поверхности Pd 76% водорода находится в активном, 6% — в малоактивном и 18% — в неактивном состоянии и что адсорбированный на катализаторе водород не обладает поверхностной подвижностью. Определена адсорбционная способность и характер ориентации молекул кротонового и масляного альдегидов и бутилового спирта на поверхности Pd-электрода-катализатора. Рассмотрено возможное электронное взаимодействие между молекулами этих в-в и Pd. Часть II см. РЖХим, 1956, 46450. В. Фролов

70156. **Гидрирование алкил-α-фурилкарбинолов на Ni—ZnO-катализаторе.** Шуйкин Н. И., Бельский

И. Ф., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 4, 506—507

При гидрировании алкил-α-фурилкарбинолов в паровой фазе на Ni—ZnO при 200—250° происходит восстановление гидроксильной группы с образованием алкилфуранов; последние в результате гидрогенолиза цикла по С—О-связи в зависимости от т-ры частично или полностью превращаются в соответствующие алифатич. кетоны. По резюме авторов

70157. Каталитическое парофазное окисление аценафтена. Като, Йосида, Катагири (Kato Shimpachiro, Yoshida Hiroshi, Katagiri Mitsuharu), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1956, **14**, № 12, 725—726 (японск.)

При различных кинетич. условиях и различных составах катализаторов изучена возможность получения ангидридперинафталиндикарбоновой к-ты (I) при каталитич. окислении аценафтена в паровой фазе. Хорошими каталитич. свойствами обладают частички пемзы с добавками 10% V_2O_5 и K_2SO_4. Наилучший выход I 82% получен при проведении р-ции в течение 4—5 час. при 360—370° и при 20-кратном избытке воздуха.

Chem. Arbstrs, 1957, **51**, № 11, 8053. Н. К.

70158. Изучение кинетики взаимодействия формальдегида с фенолом, катализируемого гидроокисью натрия. Минами, Андо (Minami Toshiro, Ando Tadanao), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 8, 1078—1081 (японск.)

70159. Механизм действия и разрушения катализаторов крекинга. Хара, Икэбэ, Мита (Hara Nobuyoshi, Ikebe Kiyoshi, Mita Kotaro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 12, 1402—1407 (японск.)

70160 Д. Кинетика восстановления окислов свинца, цинка и их смесей окисью углерода. Цветков Ю. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т металлургии АН СССР, М., 1958

См. также раздел *Производство катализаторов и сорбентов* и рефераты: Реакционная способность и строение 70765, 70887, 72826. Кинетика и механизмы р-ций 69780, 69830, 70005, 70018, 70161—70167, 70175, 70179, 70213, 70216—70218, 70220, 70222, 70224, 70225, 70230, 70231, 70238, 70239, 70341, 70343, 70344, 70347, 70349, 70352, 70732—70741, 70743—70764, 70766—70769, 70898, 71135, 72816—72818, 72821, 72823—72825, 72831, 72838, 72839, 72845—72847, 72849. Гетерогенный катализ: неорганич. 69986, 71350; органич. 70747, 70748, 70770, 70771, 70902, 70924. Топохимия 70345, 70350, 71580. Произ-во и св-ва катализаторов 70557, 70704, 70784, 71631, 71633, 71638, 71679, 71681, 71973, 72027, 72037. Каталитич. процессы 71630, 71635, 71974, 72028. Приборы и методы 70704, 70714, 71139. Адсорбция 70261, 70262, 70265

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

70161. Изучение передачи и распределения энергии в быстрых химических реакциях методами импульсного фотолиза и кинетической спектроскопии. Мак-Грат, Норриш (The study of energy transfer and energy distributions in fast chemical reactions by flash photolysis and kinetic spectroscopy. McGrath W. D., Norrish R. G. W.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, **15**, № 1—6, 245—261 (англ.)

Рассмотрено применение методов импульсного фотолиза и кинетич. спектроскопии к изучению передачи и распределения энергии в некоторых быстрых хим. р-циях. При р-ции атомарного О с ClO_2 и NO_2 образуются молекулы O^*_2, возбужденные до 8-го колебательного уровня с запасом колебательной энергии $\sim$ 34 *ккал/моль*. Определенная спектроскопич. путем эффективность молекул различных газов в дезактивации $O^*_2 v'' = 6 \rightarrow v'' = 5$ (причем наиболее эффективна резонансная дезактивация) близка к эффективности дезактивации $v'' = 1 \rightarrow v'' = 0$, определенной методами дисперсии ультразвука. Большой запас колебательной энергии молекул O_2, образующихся при р-ции $O + O_3 \rightarrow O_2 + O^*_2$ (63 *ккал/моль*), превышает энергию диссоциации O_3, что приводит к образованию энергетич. цепи $O_2^* + O_3 \rightarrow 2O_3 + O$ в р-ции распада O_3. Спектроскопич. изучение распределения энергии среди продуктов р-ции позволяет заключить, что основной запас освобождаемой энергии заключен в колебательной энергии образующейся связи. Этот вывод подтверждается также р-цией атомов галогенов с O_2 и Na.

Е. Никитин

70162. Сенсибилизированное ртутью фоторазложение *н*-пентана. Бак (The mercury-photosensitized decomposition of *n*-pentane. Back R. A.), Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, № 4, 512—519 (англ.)

Сенсибилизированное Hg фоторазложение *н*-пентана проводилось при 21° и давл. $\sim$ 300 *мм* рт. ст. Единственным летучим продуктом разложения является H_2, углеводородов легче, чем C_5, не обнаружено. Скорость выделения H_2, большая вначале, уменьшается со временем и затем становится постоянной. Добавка 1-пентена уменьшает скорость выделения H_2. Эти факты объясняются конкуренцией р-ций $H + C_5H_{12} \rightarrow H_2 + C_5H_{11}$ (1) и $H + C_5H_{10} \rightarrow C_5H_{11}$ (2), причем C_5H_{10} образуется при диспропорционировании радикалов C_5H_{11}. Оценка, проведенная авторами, показывает, что $\sim$ 40% радикалов C_5H_{11} вступает в р-цию диспропорционирования и $\sim$ 60% — в р-цию димеризации, отношение $K_2/K_1 = 419$. Г. Лавровская

70163. Фотолиз ацетона при высокой интенсивности. Роббер, Роллефсон, Пиментел (High intensity photolysis of acetone. Roebber John L., Rollefson G. K., Pimentel George C.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 2, 255—261 (англ.)

Исследован фотолиз паров ацетона (А) при действии практически монохроматич. излучения λ 2800 А от высокоинтенсивной искры между Mg-электродами (РЖХим, 1957, 60173). Интенсивность поглощенного света составляла $\sim 10^{22}$ $h\nu$/*л сек* (в 10^6 раз больше обычных интенсивностей). При низком давлении А выход СО мал, приближается к нулю, а выходы C_2H_6 и диацетила (I) достигают соответственно 0,32 и 0,2. При больших давлениях А выход I мал и приближается к нулю, а выходы СО и этана становятся равными и приближается к 0,20. Предложен механизм первичных процессов $A + h\nu \rightarrow A'$; $A' \rightarrow CH_3 + COCH_3$; $A' + A \rightarrow 2CH_3 + CO + A$; $A' + A \rightarrow 2A$ и р-ций взаимодействия радикалов $2CH_3 \rightarrow C_2H_6$; $2CH_3CO \rightarrow (CH_3CO)_2$; $2CH_3CO \rightarrow CH_2CO + CH_3CHO$; $CH_3 + CH_3CO \rightarrow CH_3COCH_3$, роль которых велика при применявшихся интенсивностях. Наблюдаемое увеличение выходов H_2 и CH_4 при больших давлениях CO_2, добавленного к А перед фотолизом, объясняется р-циями: $CH_3 + H + A \rightarrow CH_4 + A$ и $2H + A \rightarrow H_2 + A$, для протекания которых нужны тройные соударения. И. Верещинский

70164. Фотохимические исследования. LIII. Изопропилйодид. Мак-Миллан, Нойс (Photochemical studies. LIII. Isopropyl iodide. McMillan G. R., Noyes W. Albert, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 9, 2108—2111 (англ.)

При 35° масс-спектрометрически и методом газовой хроматографии изучен фотолиз (λ 3130А) *изо*-C_3H_7J (I); продукты фотолиза: C_3H_8, C_3H_6, J_2 и, предположительно, HJ (в малых кол-вах). Квантовые выходы ($Ф_1$ и $Ф_2$) для C_3H_6 и C_3H_8 **при всех условиях меньше 1**,

отношение $Ф_1/Ф_2$ меняется от $\sim$ 1 до 15. В присутствии добавок паров Hg, реагирующих с атомами и молекулами йода в реакционной системе, отношение $Ф_1/Ф_2$ падает (до $\sim$ 1), а сами $Ф_1$ и $Ф_2$ становятся убывающими функциями интенсивности (И) облучения. Последний эффект, по мнению авторов, обусловлен понижением эффективной конц-ии паров Hg с увеличением И из-за слишком медленной диффузии Hg в зону р-ции. Добавки J_2 в отсутствие Hg увеличивают $Ф_1/Ф_2$. Предложен следующий механизм фотолиза: I + $h\nu \rightarrow$ *изо*-C_3H_7 (II) + J (1); II + $J_2 \rightarrow$ I + J; II + J $\rightarrow$ I (или C_3H_6 + HJ) (2); 2II $\rightarrow$ C_3H_6 + C_3H_8 (или C_6H_{14}) (3); II + I C_3H_6 + C_3H_8 + J (4); J + I $\rightarrow$ C_3H_6 + + HJ + J (5); II + HJ $\rightarrow$ C_3H_8 + J (6); 2J + M $\rightarrow$ J_2 + M. Квантовый выход р-ции (1) равен $\sim$ 1. Опыты со смесями алкилйодид + J_2 при облучении их радиацией 5000 A, поглощающейся только парами J_2, подтвердили, что образование C_3H_6 происходит главным образом по р-ции (5), а не (2), (3) или (4) как при фотолизе I, так и в случае фотолиза других алкилйодидов. Сообщение LII см. РЖХим, 1957, 57133. Г. Королев

70165. **Фотолиз диэтилкетона и метилэтилкетона в жидкой фазе.** Ауслос (The liquid phase photolysis of diethyl ketone and methyl ethyl ketone. Ausloos P.), Canad. J. Chem., 1958, **36**, № 2, 400—409 (англ.)

Фотолиз диэтилкетона изучен при т-ре от —35 до +95°. В продуктах р-ции найдены CO, C_2H_4, C_2H_6 и C_4H_{10}. При 95° квантовый выход CO равен $\sim$ 0,87. Уменьшение интенсивности, а при постоянной интенсивности — увеличение т-ры — приводят к увеличению выхода CO и C_2H_6. Выход CO также увеличивают добавки *н*-гептана и *н*-октана. Скорость образования C_2H_4 и C_4H_{10} при 28° проходит через максимум. Фотолиз метилэтилкетона изучен при 5—75°. В продуктах р-ции найдены CO, CH_4, C_2H_4, C_2H_6 и C_4H_{10}. При постоянной интенсивности скорость образования CO, CH_4 и C_2H_6 растет с ростом т-ры. Уменьшение интенсивности приводит к заметному уменьшению выходов CO, C_2H_4 и C_4H_{10}. Из температурной зависимости отношения скоростей образования C_2H_6 и C_4H_8 найдено, что для обоих кетонов энергия активности равна 5 *ккал/моль*. Уменьшение этого отношения с интенсивностью света, по мнению авторов, свидетельствует о том, что C_2H_6 получается при взаимодействии этильных радикалов с исходными кетонами, а C_4H_8 — путем рекомбинации радикалов C_2H_5. Предложен механизм фотолиза диэтилкетона и метилэтилкетона. Г. Сергеев

70166. **Элементарные реакции при фотохимическом окислении йодистого метила.** Кристи (Elementary reactions in the photochemical oxidation of methyl iodide. Christie Margaret I.), Proc. Roy. Soc., 1958, **A244**, № 1238, 411—423 (англ.)

Фотохимическое окисление CH_3J проводилось в газовой фазе при 18—22°, давлении CH_3J 1—9, O_2 1—6 *мм* рт. ст. в присутствии избытка CO_2 (97 *мм* рт. ст.) под действием света λ 2400—3200 A с целью сравнения скоростей р-ций радикалов CH_3 с O_2 и йодом. Источником света служила Xe-лампа высокого давления (1000 *вт*). Скорость *W* выделения J_2 при степенях превращения $<$ 2,5% определялась по поглощению света J_2 при помощи компенсационной схемы на фотоумножителях. Найдено, что *W* с увеличением давления O_2 сначала растет, а затем остается постоянной. В присутствии NO (100 *мм* рт. ст.) и O_2 *W* одинакова. Анализ результатов показывает, что отношение констант скоростей р-ций $CH_3 + O_2$ и $CH_3 + J_2$ зависит от давления. Сделан вывод, что р-ция CH_3 в O_2 в основном является р-цией 3-го порядка. Найдено, что CH_3J в $\sim$ 10 раз эффективнее, чем CO_2 в качестве третьей частицы при столкновениях. Г. Лавровская

70167. **Фотолиз перфтор-ди-N-пропил кетона.** Миллер, Притчард, Стиси (The photolysis of perfluoro Di-N-propyl ketone. Miller G. H., Pritchard G. O., Steacie E. W. R.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, **15**, № 1—6, 262—269 (англ.)

Фотолиз $C_3F_7COC_3F_7$ (I) исследован при 27—220° и λ 3130 A. В продуктах р-ции найдены только CO и C_6F_{14}. При т-ре 107° квантовый выход (КВ) CO равен 1 и линейно зависит от интенсивности света и почти не зависит от давления. При изменении т-ры от 27 до 220° КВ меняется от 0,65 до 1. Авторы считают, что распад I идет по схеме: $C_3F_7COC_3F_7 + h\nu \rightarrow 2C_3F_7 + CO$; $C_3F_7 + C_3F_7 \rightarrow C_6F_{14}$. Наличие в продуктах р-ции только CO и C_6F_{14} исключает другие механизмы, а также и р-цию диспропорционирования радикалов C_3F_7. Температурная зависимость КВ возможно связана с небольшой энергией активации распада радикала C_3F_7CO. Приведены результаты масс-спектрометрич. анализа I. Г. Сергеев

70168. **Химические реакции в реакторе.** Хартек, Дондес (Chemische Reaktionen im Reaktor. Harteck Paul, Dondes Seymour), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, **15**, № 1—6, 103—107 (нем.)

На примерах действия излучения ядерного реактора на CO_2, окислы азота и смеси N_2 с O_2 рассмотрена возможность использования излучения ядерного реактора для проведения хим. р-ций и способы увеличения интенсивности излучения. И. Верещинский

70169. **Газофазные реакции, активированные ядерными процессами.** Гордус, Уиллард (Gas phase reactions activated by nuclear processes. Gordus Adon A., Willard John E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 17, 4609—4616 (англ.)

Газофазные системы, состоящие из смесей простых углеводородов (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, *н*-C_4H_{10}) с галоидами (Cl, Br, J) или их соединениями (галоидалкилы, RHal, к-ты HHal), облучались в ядерном реакторе в течение $\sim$ 1 мин. в потоке $3 \cdot 10^{12}$ *нейтрон/см² сек* при сопутствующей дозе γ-излучения $4 \cdot 10^4$ рентген/мин. После облучения определялся коэф. удержания активности в органич. форме (*R*) и с помощью техники носителей, газовой хроматографии и сцинтилляционного счетчика определялась активность различных образующихся при облучении галоидалкилов. Показано, что ранее наблюдавшийся эффект осуществления р-ций замещения атома H в CH_4 атомом J^{128}, возникающим по р-ции (*n*, γ), является общим для всех галоидов и ряда углеводородов от C_1 до C_4. Атомы галоидов, активированные ядерными р-циями и изомерным превращением (Br^{80}), способны замещать как атомы H, так и радикалы в молекулах углеводородов, что приводит к образованию большого числа меченых продуктов. Выход р-ций внедрения практически не зависит от хим. состояния облучаемого галоида в случае р-ций (*n* γ), но оно сказывается при активации с помощью изомерного перехода. Коэф. внедрения атома галоида *R* существенно зависит от природы реагирующего с ним углеводорода. Величины *R* изменяются в пределах от 50—70% (система RJ + CH_4) до 3%. Абс. величина *R* зависит от наличия в системе свободных галоидов, связывающих радикалы. Приводятся аналогичные данные по внедрению в углеводороды трития, полученного в результате р-ции He^3 (*n*, *p*) *T*. Наблюденные закономерности обсуждаются с привлечением предположения о наличии стадии ионно-молекулярной р-ции.
Б. Дзантиев

70170. **Радиолиз пентана, адсорбированного на минеральных твердых телах.** Кафри, Аллен (Radiolysis of pentane adsorbed on mineral solids. Caffrey James M., Jr, Allen Augustine O.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 1, 33—37 (англ.)

Исследовано действие γ-излучения Co^{60} на *н*-пентан (I), адсорбированный на ряде минер. твердых тел (SiO_2, MgO, $CaO \cdot 2SiO_2$, Fe_2O_3, Fe_3O_4, аттапульгит,

монтмориллонит) с разным размером частиц. Для большинства взятых адсорбентов радиационнохим. выходы H_2 и CH_4 возрастают при увеличении содержания I на твердом адсорбенте. Наибольшие выходы H_2 и CH_4 достигаются при радиолизе I, адсорбированного на силикагеле с уд. поверхностью > 300 *м²/г*. При хроматографич. разделении продуктов радиолиза установлено, что их состав и радиационнохим. выход зависит от природы адсорбента и значительно отличается от состава продуктов радиолиза жидкого пентана. Обсуждена возможная роль передачи энергии в наблюдаемых эффектах, а также их отношение к генезису нефти. И. Верещинский

70171. Радиационное окисление растворов четырехвалентного урана. Фирсов В. Г., Эршлер Б. В., Атомная энергия, 1958, 4, № 4, 343—348

Изучалось окисление U^{4+} (I) до UO_2^{2+} (II) в р-рах H_2SO_4 под действием γ-лучей Co^{60} при интенсивности 1,28 *эв/л мин.* В обезгаженных р-рах в 0,8 н. H_2SO_4 зависимость выхода окисления G от конц-ии I в интервале 1—1000 *мг-экв/л* имеет максимум, равный ~ 5, при конц-ии I ~ 110 *мг-экв/л.* Насыщение р-ра H_2 не влияет на G при конц-ии I ~ 5 *мг-экв/л*, при увеличении конц-ии H_2SO_4 от 0,1 до 5 н. G несколько уменьшается. В присутствии O_2 $G \approx 16$ *экв* на 100 *эв.* Для выяснения роли II при окислении I изучался радиолиз их смесей при различных суммарных конц-иях и отношениях I к II. Присутствие II уменьшает G. Значения G сопоставлены с выходом радикалов H и OH и H_2O_2 в кислых водн. р-рах: в присутствии O_2 для окисления I используется вся эта совокупность, в отсутствие — только OH и H_2O_2. На основе предложенного механизма получены ур-ния, связывающие G с конц-иями I и II и с отношением I : II. Е. Калязин

70172. Определение водных растворов H_2O_2 с помощью $KMnO_4$ и применение этого метода к радиационной химии рентгеновских лучей. Хабибулла Изадян, Мерго (Dosage de solutions aqueuses d'eau oxygénée par le permanganate de potassium et application à la radiochimie des rayons x. Habibollah Izadian, Mergault Pierre), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 10, 1547—1550 (франц.)

Предложен метод определения H_2O_2 с помощью $KMnO_4$, позволяющий определять H_2O_2 в конц-ии 10^{-4} *г/л* для пробы р-ра 0,5—1 *см³*. Этим методом исследовано образование H_2O_2 в насыщенной воздухом дважды перегнанной воде под действием рентгеновских лучей с энергией 40 *кв.* Обнаружено, что выход H_2O_2 одинаков при облучении воды в сосудах из стекла, кварца и Pt. С. Брусенцева

70173. Влияние кислорода на выход трехвалентного железа в водных растворах, содержащих Po^{210}. Трамбор (The effect of oxygen on ferric ion yields in aqueous solutions containing polonium. Trumbore Conrad N.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1772 (англ.)

Определены G Fe^{3+} при действии α-лучей Po^{210} на р-ры $FeSO_4$, насыщенные O_2 при разных давлениях вплоть до ~ 120 *атм.* G $Fe^{3+} = 9{,}1 \pm 0{,}4$; G Fe^{3+} в аэрированном р-ре составляет $5{,}2 \pm 0{,}15$. В. Шубин

70174. Дальнейшее исследование применимости водных растворов метиленового голубого для дозиметрии интенсивных пучков излучения высокой энергии. Лафуэнте, Голдблит, Проктор (Some further studies on the application of methylene blue in aqueous solution as a dosimeter for intense beams of high-energy radiation. Lafuente B., Goldblith S. A., Proctor B. E.), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1958, 3, № 2, 119—124 (англ.; рез. франц., русск., нем.)

Разложение метиленового голубого (I) в водн. р-рах при 2—66° не прекращается через 7 недель после воздействия γ-излучения и идет быстрее при более высоких т-рах; при охлаждении (в холодильнике) I практически стабилен в течение недели после облучения; изменение т-ры от 7 до 66° при облучении электронами в 1 *Мэв* практически не влияет на распад I. Линейная зависимость от дозы сохраняется по крайней мере до $6 \cdot 10^6$ ф. э. р. I как дозиметр пригоден для массовых измерений при работе с быстрыми электронами или γ-лучами. А. Эршлер

70175. Действие γ-лучей Co^{60} и реактива Фентона на водные растворы бромальгидрата. Вудс, Спинкс (The action of Co^{60} gamma rays and of Fenton's reagent on aqueous bromal hydrate solutions. Woods R. J., Spinks J. W. T.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 12, 1475—1486 (англ.)

При действии γ-излучения Co^{60} на водн. р-ры $Br_3CCH(OH)_2$ (I) образуется HBr, а также дибромацетальдегид и дибромуксусная к-та. Радиационнохим. выход G HBr возрастает в атмосфере O_2 по сравнению с атмосферой N_2, G HBr увеличивается при возрастании конц-ии I, повышении т-ры и росте pH р-ра. G HBr обратно пропорционален квадратному корню из мощности дозы (источник 1—700 *кюри*). Подобный характер зависимости кол-ва образующейся HBr от кол-ва добавленной к р-ру I H_2O_2 в присутствии сульфата Fe (реактив Фентона) свидетельствует об образовании HBr по цепному механизму. Предложен механизм цепной р-ции, инициируемой излучением, согласно которому ведет цепь радикал $Br_2\dot{C} \cdot CHO$. Образование трибромуксусной к-ты при действии реактива Фентона связано с р-цией $Br_3CCO \cdot + OH \rightarrow Br_3CCOOH$, а также с гидролизом Br_3CCOBr. И. Верещинский

70176. Передача молекулярной энергии между растворенными в жидкостях. веществами. Беркс (Transfer of molecular energy between solutes in liquids. Birks J. B.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 730—731 (англ.)

Изученная ранее сенсибилизированная флуоресценция дифенилгексатриена (I) в толуоле в присутствии 2,5-дифенилоксазола (II) под действием света, поглощаемого II (РЖХим, 1958, 13495), может быть объяснена, по мнению автора, с помощью представления о реабсорбции I света, испускаемого II. Автор считает неправильным вывод о безызлучательном переносе энергии между II и I, сделанный в цитируемой работе на том основании, что $\eta > \eta_A \eta_B$ (η_A и η_B — интенсивности флуоресценции II и I в отдельности под действием света, непосредственно поглощаемого этими в-вами, η — интенсивность сенсибилизированной флуоресценции I). Вследствие самопоглощения η_A пропорциональна технич. квантовому выходу флуоресценции, а не молекулярному, что допускалось при истолковании приведенного неравенства. Принимая $\eta_A = (\eta_0)^n$, где η_0 пропорциональна мол. квантовому выходу и $n = 3$, автор получает из данных обсуждаемой работы хорошее соблюдение равенства $\eta = \eta_0 \eta_B$. В. Кронгауз

70177. Передача молекулярной энергии между растворенными в жидкостях веществами. Вейнреб (Transfer of molecular energy between solutes in liquids. Weinreb A.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 4, 731—732 (англ.)

Автор возражает против объяснения результатов своей работы (РЖХим, 1958, 13495) гипотезой о поглощении дифенилгексатриеном (I) фотонов, испускаемых при флуоресценции 2,5-дифенилоксазола (II) (см. пред. реф.). Хорошее соблюдение ур-ния Штерна-Фольмера для тушения сенсибилизированной флуоресценции I добавками CCl_4 не согласуется с требованием постоянства n в ф-ле $\eta_A = (\eta_0)^n$ (1). Сопоставление спектров поглощения и испускания I и II показывает, что полученная экспериментально эффективность пере-

носа энергии между I и II, равная 81%, не может быть достигнута только за счет поглощения I флуоресценции II. Установлено, что степень поляризации р-ра II в парафиновом масле практически не изменяется с изменением толщины слоя р-ра от 0,02 до 5 *мм*. Это свидетельствует об отсутствии заметной вторичной флуоресценции II. Высказано мнение об ограниченной применимости ф-лы (1) ввиду отсутствия для ряда в-в постоянства квантового выхода при увеличении длины волны поглощаемого света выше значения, соответствующего максимуму поглощения в длинноволновой области. В. Кронгауз

70178. **Образование двойной связи в парафиновых углеводородах при облучении ионизирующим излучением.** Блэк (Double-bond formation in paraffinic hydrocarbons on exposure to ionizing radiation. Black R. M.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 3, 159—163 (англ.)

Исследовано действие излучения ядерного реактора B. E. P. O. на эвакуированные предельные углеводороды. Кол-во образующихся двойных связей определялось методом ИК-спектроскопии и по йодному числу. При облучении при 70° радиационнохимич. выход *G* двойных связей равен: циклогексан 5,04; гексан 5,60; гептан 5,03; декан 3,45; тетратриаконтан 3,27; гексатриаконтан 3,26; полиэтилен 3,39. В случае *н*-декана, вазелина ($\sim C_{25}H_{52}$) и полиэтилена определено процентное соотношение различных типов ненасыщ. связей (*транс*-виниловых, виниленовых и винилиденовых) для некоторых доз. И. Верещинский

70179. **Окислительные процессы в органических системах под действием ионизирующих излучений.** Бах Н. А., Сараева **В. В.**, Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 209—218

Теоретическое обобщение р-ций радиационного окисления органич. веществ. Предложен радикальный механизм процесса окисления. Ведущую роль играют возбужденные радикалы, образующиеся по р-циям: $M^+ + RH \rightarrow MH^+ + R^*$ и $M^+ + R'R'' \rightarrow (MR')^+ + (R'')^*$. Получающиеся в р-циях вторичные радикалы к продолжению цепей не способны. На основе предложенного механизма объяснен резко направленный характер радиационного окисления. Высказано предположение о низкой реакционной способности перекисного радикала в отрыве атома водорода от молекулы углеводорода. В. Шубин

70180. **Присоединение *н*-бутилмеркаптана к 1-пентену при облучении рентгеновскими или γ-лучами. I. Рентгеновские лучи 140 *кв*. Фонтейн, Спинкс** (Addition of *n*-butyl mercaptan to 1-pentene on irradiation with X-rays or gamma rays. I. 140 kvp. X-rays. Fontijn A., Spinks J. W. T.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 12, 1384—1396 (англ.)

Исследовано действие рентгеновского излучения (140 *кв*, 5 *ма*, слой половинного поглощения 3,25 *мм* Al) на смеси или р-ры *н*-бутилмеркаптана (I) и 1-пентена (II). Скорость р-ции определялась дилатометрически; наблюдался индукционный период. При мощности дозы 19 000 *эрг/см³ мин* при увеличении конц-ии I и постоянной конц-ии II (либо при увеличении конц-ии II и постоянной конц-ии I) скорость р-ции первоначально возрастает, а затем достигает постоянного значения. При увеличении мощности дозы скорость р-ции возрастает. Радиационнохим. выход *G* превращенных молекул: $4{,}8 \cdot 10^4$ для р-ров I и II в циклогексане, $1{,}9 \cdot 10^5$ для смеси I и II, $1{,}5 \cdot 10^4$ для р-ров I и II в бензоле. И. Верещинский

70181. **Облучение никотината аммония медленными электронами. Беллуко, Барбьери, Скьявон** (Irradiazione con neutroni lenti del nicotinato di ammonio. Belluco Umberto, Barbieri Renato, Schiavon Gaetano), Gazz. chim. ital., 1958, 88, № 1, 78—88 (итал.)

Образец никотината NH_4 подвергался облучению в течение 4 недель в потоке медленных нейтронов интенсивностью $2 \cdot 10^{11}$ *нейтрон/см⁻² сек⁻¹*. Из облученного образца с помощью хим. методов, а также хроматографии на бумаге, силикагеле и анионообменных смолах выделены следующие в-ва, обладающие радиоактивностью (в % к общей активности образца): никотиновая 4,07, бензойная 1,5, муравьиная 0,35, уксусная 0,86, пропионовая 2,29, масляная 0,56, валериановая 1,45, щавелевая 0,37, малоновая 16,30, янтарная 0,99, глутаровая к-ты 3,16, фенол 0,09, формальдегид 0,86, пиридин 0,18, HCN 0,22, CO_2 2,06; активность изолированных продуктов составляла ~ 30% от общей активности образца. Большая часть образующегося C^{14} приходится на долю малоновой, глутаровой и пропионовой к-т. Значительная активность, падающая на долю двухосновных к-т, приписывается легкой окисляемости радикалов, образующихся при облучении, а присутствие большого кол-ва к-т с 3 и 5 атомами в молекуле объясняется разрывом связей C—C в молекуле никотиновой к-ты между атомами углерода, соседними с карбоксильной группой. Указывается, что метод может использоваться для получения ряда органич. к-т, меченных C^{14}, с высокой уд. активностью. Подробно описывается методика разделения продуктов превращения. В. Щекин

70182. **Реакции бромистого калия с воздухом, вызванные излучением. Джонс** (Radiation-induced reactions of potassium bromide with air. Jones A. Russell), Science, 1958, 127, № 3292, 234 (англ.)

Исследовано изменение ИК-спектра твердого KBr после облучения электронами 1,5 *Мэв* в атмосфере воздуха, O_2, He и CO_2. Обнаруженные в спектре новые линии приписываются нитрату, образующемуся при облучении в воздухе, и карбонату, образующемуся при облучении в CO_2. Возможно также образование KNO_2, KNO и KBrO. С. Брусенцева

70183. **К количественному рассмотрению процесса образования скрытого фотографического изображения ионизирующими частицами. Картужанский А. Л.**, Докл. АН СССР, 1957, 114, № 6, 1199—1202; исправление, **117, № 3, 358**

См. РЖФиз, 1958, 12168.

70184. **Природа фотографической чувствительности. Митчелл** (The nature of photographic sensitivity. Mitchell J. W.), J. Photogr. Sci., 1957, 5, № 3, 47—70 (англ.)

Обобщены результаты опубликованных ранее работ автора с сотрудниками и развита теория образования скрытого изображения (СИ). Старое понятие центр светочувствительности заменяется новым — область светочувствительности, представляющая собой несовершенную область кристалла с повышенной активностью. В этой области выделяется внутреннее фотолитич. Ag и внутреннее СИ. В месте выхода этой области на поверхность кристалла отделяются продукты хим. сенсибилизации (напр., Ag_2S), адсорбируются оптич. сенсибилизаторы и образуется поверхностное СИ. Основная функция Ag_2S состоит в захвате дырок (атомов Br), после которого Ag_2S^+ диссоциирует на AgS и междуузельный шок Ag^+. Поэтому захваченные дырки не рекомбинируют с электронами. Образование поверхностного СИ протекает в 2 стадии: $Ag_2^+ \rightarrow Ag_3 + Ag_4^+$ (СИ). Положительный заряд центров СИ и более крупных частиц Ag делает невозможным захват дырок и их рекомбинацию с электронами. Захват электрона сопровождается присоединением шока Ag^+ и ведет к росту частицы Ag. На основе новой теории объяснены различные фотографич. эффекты. А. Хейнман

70185. Исследования фотойодида. Нарат (Untersuchungen über Photojodid. Narath A.), Z. wiss. Photogr., 1957, 51, № 7—12, 244—256 (нем.)

Исследованы некоторые свойства фотойодида (ФЙ). Характеристич. кривая ФЙ, приготовленного в виде желатиновых или коллодионных эмульсий, обнаруживает резкое обращение, доходящее до $D < D_0$. AgJ-эмульсия соляризуется меньше, а при больших экспозициях вслед за соляризацией почернение вновь возрастает. При освещении через цветной фильтр ФЙ окрашивается в цвет, дополнительный по отношению к фильтру. Окрашивание не зависит от предыстории пластинки; в частности, наблюден обратимый переход одной окраски в другую при изменении спектрального состава света. В определенной степени это же обнаружено у AgJ-эмульсий. После проявления плотность возникающего почернения различна для разных цветов ФЙ, но всегда характерна для цвета, имевшегося к началу проявления; это же относится и к фотохлориду, принимающему, в отличие от ФЙ, цвет фильтра. В связи с соображениями о возможной роли Ag при изменении окраски ФЙ была исследована адсорбция Ag на AgJ и фотогалоидах (Cl, Br, J) при 20°, а для ФЙ также при т-рах до 80°. Адсорбция протекает медленно во времени, у фотогалоидов ее скорость увеличивается от Cl к J и с ростом т-ры; для ФЙ, в отличие от других, временной ход адсорбции характеризуется увеличением скорости в конце, перед насыщением. Максим. кол-во адсорбированного Ag (в мол. %) равно 0,3 для фотохлорида, 2,5 для фотобромида и 11 для ФЙ. Электронно-микроскопич. и электронно-дифракционные данные не обнаруживают адсорбированное Ag на поверхности частичек ФЙ (в отличие от фотобромида), несмотря на большое его кол-во; оно обнаружено лишь после фотолитич. разложения ФЙ, а также AgJ. Таким образом, Ag не существует здесь в виде металлич. частиц.

А. Картужанский

70186. Явление взаимозаместимости при действии свежезачищенных металлов на фотослой. Ройх И. Л., Рафалович Д. М., Укр. хим. ж., 1958, 24, № 2, 198—201

Линейная зависимость оптич. плотности от lg времени действия свежезачищенной поверхности Mg на фотослой и аналогичная зависимость от lg конц-ии водн. р-ра H_2O_2 при постоянном времени воздействия паров этих р-ров на фотослой (РЖХим, 1957, 33157) имеют одинаковый наклон. Авторы делают вывод о соблюдении закона взаимозаместимости для этих систем. Аналогичные результаты получены при сопоставлении отбеливающего действия металла и паров H_2O_2 на засвеченный фотослой.

Х. Багдасарьян

См. также: Фотохимия 69766, 69780, 69899—69911, 69916, 69926, 70766, 72816, 72817. Радиац. химия 72819, 72840. Приборы и методы 70719

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

70187. К теории электродиффузии. Бак, Кауман (Contribution to the theory of electrodiffusion. Bak Thor A., Kauman W. G.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 509—510 (англ.)

Обсужден процесс электродиффузии как метод определения скоростей быстрых ионных р-ций путем измерения коэф. диффузии в присутствии электрич. тока и в его отсутствие. Для двухкомпонентной системы выведены 2 ур-ния: при $E = E_0 = \text{const}$ $D^* = D + E/2k$ и при $E = E_0 \sin \omega t$ $D^* = D + kE^2/(\omega^2 + 4k^2)$, где D — коэф. диффузии в отсутствие электрич. тока, k — константа скорости. Таким образом, в случае переменного поля коэф. электродиффузии зависит от частоты ω и при $\omega \to 0$ приближается к случаю постоянного поля. См. также РЖХим, 1957, 74012; 1958, 7345.

Л. Пырков

70188. Влияние температуры и объема растворенного вещества на коэффициенты диффузии в жидкости. Иннес, Олбрайт (Effect of temperature and solute volume on liquid diffusion coefficients. Innes K. Keith, Albright Lyle F.), Industr. and Engng. Chem., 1957, 49, № 10, 1793—1794 (англ.)

Показано, что для H_2O, C_7H_{16} и Sn величины коэф. самодиффузии D соответственно в интервалах т-р 273,2—373,2; 194,7—423,8 и 572,2—935,2° K, рассчитанные по ур-нию $D = AT^n \exp(-B/T)$, совпадают с эксперим. данными с точностью 2—3%. Константы A, n и B выражаются следующим образом: $A = (V/N)^{2/3} \cdot (k/h) \exp(\Delta S_0/R) \exp(-\Delta C_p/R)$, $n = (\Delta C_p/R + 1$, $B = \Delta H_0/R$, где k и h — постоянные Больцмана и Планка, V — мол. объем р-рителя, ΔH и ΔS — теплота и энтропия активации диффузии, ΔC_p — разность теплоемкостей неактивированных и активированных молекул. Для H_2O, C_7H_{16} и Sn постоянные A, n и B соответственно равны $5{,}4075 \cdot 10^{30}$; —11 и 5619,3; $2{,}358 \cdot 10^{-9}$, 2 и 583,8; $1{,}332 \cdot 10^7$, —3 и 5428,4. Для разб. водн. р-ров некоторых классов в-в кажущийся мол. объем растворенного в-ва V и коэф. диффузии D связаны соотношением $DV^m = K'$, причем для спиртов при 15° m и K' равны 0,70 и $1{,}62 \cdot 10^{-5}$, для аминокислот и сахаров при 1° 0,48 и $3{,}14 \cdot 10^{-6}$ и при 25° 0,46 и $61{,}4 \cdot 10^{-6}$.

В. Любимов

70189. Теплопроводность водных растворов некоторых неэлектролитов. Рузавин И. И., Науч. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 221—223

Определена теплопроводность водн. р-ров неэлектролитов методом плоского слоя с точностью от ± 0,1 до ± 0,2%. На основании полученных данных рассчитана кажущаяся моляльная теплопроводность φ_k водн. р-ров глюкозы, сахарозы и мочевины при 25° и различной моляльной конц-ии (m). Отмечена линейная зависимость φ_k от m. Величины φ_k при бесконечном разбавлении для глюкозы, сахарозы и мочевины соответственно равны 0,159; 0,288 и 0,064. С ростом величины молекулы растворенного в-ва, по мнению автора, происходит значительное нарушение квазикристаллич. структуры воды.

М. Сурова

70190. Диэлектрическая проницаемость водных растворов глюкозы и сахарозы. Шека И. А., Кабан А. П., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 179—185

Методом биений с частотой $0{,}996 \cdot 10^3$ *кгц* измерены диэлектрич. проницаемости ε р-ров глюкозы и сахарозы в интервале т-р t 20—95° и конц-ий c 0—95%. Для р-ров сахарозы при 20, 40, 60, 80 и 90° ε при $c = 20\%$ равна 75,4, 68,55, 62,8, 57,7, 54,7, при $c = 60\%$ 59,8, 54,7, 50,9, 45,6, 43,38, при $c = 90\%$ 14,49, 24,5, 32,3, 32,2, 31,5. Для р-ров глюкозы при тех же t и c ε соответственно равна 75,5, 69,6, 63,2, 56,6, 53,5; 63,34, 60,03, 55,4, 49,8, 46,6; 31,61, 39,7, 38,7, 36,23, 35,25. Максимумы на кривых $\varepsilon = f(t)$ для пересыщ. р-ров глюкозы и сахарозы авторы объясняют изменением степени гидратации.

С. Дракин

10191. Диэлектрические свойства йода в ароматических растворителях при 9000 *Мгц*. Недербрагт, Пелле (Dielectric properties of iodine in aromatic solvents at 9000 Mc/sec. Nederbragt G. W., Pelle J.), Molec. Phys., 1958, 1, № 1, 97—98 (англ.)

Путем резонансного метода при частоте 8950 *Мгц* (Penrose R. P., Disc. Faraday Soc., 1946, 108) определены диэлектрич. постоянные р-ров J_2 в бензоле, *n*-ксилоле и 1,3,5-триметилбензоле и чистых р-рителей.

Конц-ия J_2 в р-рах составляла 1,9 мол.%. Для р-ров в бензоле и *n*-ксилоле не наблюдается существенного различия с данными, полученными при более низких частотах; это свидетельствует о том, что основное изменение поляризации в этих р-рах происходит при частотах > 8950 *Мгц*. Для р-ров в 1,3,5-триметилбензоле величина диэлектрич. постоянной заметно отличается от значения для низкочастотной области. На основании полученных данных авторы рассчитали поляризацию ($P = 56$ *см*^{3}) и эффективное время релаксации (τ(эф.) $= 4 \cdot 10^{-12}$ сек.). Полученные результаты говорят о значительном дипольном моменте J_2 в 1,3,5-триметилбензоле и о малой продолжительности жизни комплекса; последнее согласуется с малой энергией его образования. Л. Пырков

70192. **Современное развитие теории солевого эффекта растворения неэлектролитов в водных растворах.** Хуан Цзи-цин, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 19, 578—582 (кит.)

Обзорная статья. Обсуждено современное состояние теории солевого эффекта. Показано, что теория Дебая не может полностью объяснить явления солевого растворения. Разобраны 3 новых теории, для которых необходима, по мнению автора, разносторонняя экспериментальная проверка. Библ. 22 назв. А. Петренко

70193. **Исследование некоторых разбавленных растворов электролитов в связи со значениями гидратации ионов и некоторыми усложнениями, обнаруженными в более концентрированных растворах этих же электролитов.** **Рёйвен** (Onderzoek van enige verdunde elektrolytoplossingen in verband met de bij hun geconcentreerde oplossingen gevonden ionenhydrataties en complicaties. Ruyven B. H. van), Chem. weekbl., 1957, **53**, № 51, 688—692 (гол.)

Проведено исследование разб. водн. р-ров $NaNO_3$, NaCl и LiCl для определения числа молекул воды в гидратной оболочке ионов. На основании наблюдаемого повышения т-р кипения установлено, что с ростом конц-ии число молекул воды как в первичной, так и во вторичной гидратной оболочке уменьшается. В случае определения электропроводности р-ров при 18° получены менее определенные результаты вследствие влияния накладываемого переменного напряжения на гидратацию ионов. Измерена также т-ра замерзания разб. р-ров $NaNO_3$. Приведено критич. обсуждение значений степеней диссоциации исследованных р-ров, полученных различными методами. В. Михайлов

70194. **Числа гидратации ионов.** **Хазе** (Hydratationszahlen von Ionen. Haase R.), Z. Elektrochem., 1958, **62**, № 3, 279—281 (нем.)

Рассмотрены методы определения чисел сольватации (ЧС) ионов (под ЧС понимается среднее число молекул р-рителя, перемещающихся вместе с данным ионом). Предложено определять ЧС по величине электролитич. переноса р-рителя (число молей р-рителя, переносимых от анода к катоду при прохождении через р-р электролита 1 *фарадей* электричества). Комбинируя этот метод с методом определения ЧС по подвижности ионов при бесконечном разбавлении (РЖХим, 1956, 473) и считая ЧС в первом приближении независимыми от конц-ии электролита, автор вычислил числа гидратации ионов Cl^-, H^+, Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Cs^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, La^{2+}, равные соответственно 1; 0,5; 7; 5; 2,5; 2; 1,5; 13,5; 12; 10; 10; 9,5; 12; 11 и 13,5. В. Рабинович

70195. **О характере взаимодействия анионов с молекулами воды в растворе.** **Сырников Ю. П.**, Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 4, 760—762

Изучено ИК-поглощение в области 1,35—1,60 μ (первый обертон ОН-группы) для чистой воды и р-ров $NaNO_3$, KNO_3, NaCl, KCl, CdJ_2, KJ, $MgSO_4$ и $CdSO_4$. В указанных р-рах, даже при конц-иях насыщения, полосы поглощения расположены в той же области, что и для чистой воды. Это говорит о том, что молекулы воды, связанные с анионом, взаимодействуют с ним приблизительно так же, как и молекулы воды между собой, т. е. структура гидратной оболочки аниона подобна структуре самой воды. С. Дракин

70196. **Сольволиз хлористого бензила и активность хлористоводородной кислоты в смеси вода-уксусная кислота.** **Фьорани, Барбьери, Риккобони** (La solvolisi del cloruro di benzile e l'attività dell'acido cloridrico in miscele acqua-acido acetico. Fiorani Mario, Barbieri Giorgio, Riccoboni Luigi), Ricerca scient., 1958, **28**, № 1, 116—130 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Ранее описанным методом (РЖХим, 1957, 43966) исследовался ацетолиз бензилхлорида (I) в водн. р-рах уксусной к-ты (II) при 80—130°. Стехиометрич. константа равновесия этой р-ции снижается с уменьшением мол. доли (МД) II в р-ре до 0,45. На кривых зависимости степени сольволиза I и коэф. активности γ HCl (III) от конц-ии II наблюдаются точки перегиба при МД II ~ 0,88; понижение конц-ии II вызывает резкое уменьшение γ и процента сольволиза. При определении γ в качестве стандартного р-ра принимался разб. р-р III в лед. II. Показано, что при МД II ~ 0,88 процесс сольволиза I в целом является термонейтральным. Определены теплоты переноса III из р-ра в лед. II в водн. р-ры II, а также интегральная теплота растворения газообразного III в лед. II, равная $\Delta H = -6390$ *кал*. Определенная авторами величина константы гидролиза I $0,87 \cdot 10^{-4}$ хорошо согласуется с литературными данными. Б. Каплан

70197. **Равновесия диссоциации и ионизации в жидкой двуокиси серы; сферические и плоские ионофоры.** **Лихтин, Паппас** (Ionization and dissociation equilibria in liquid sulfur dioxide solution: spherical and planar ionophores. Lichtin Norman N., Pappas Peter), Trans. N. Y. Acad. Sci., 1957, **20**, № 2, 143—151 (англ.)

Приведены константы диссоциации и предельная электропроводность для KBr, $(CH_3)_4NJ$, $(CH_3)_4NClO_4$, $(CH_3)_4NBF_4$, $(C_2H_5)_4NBr$, $(н\text{-}C_3H_7)_4NJ$, $CH_3 \cdot C_5H_5NJ$, $CH_3 \cdot C_5H_5ClO_4$, C_7H_7Br, $(C_6H_5)_3CClO_4$, $(CH_3)_4NC_6H_2O\text{-}(NO_2)_3$ и $CH_3 \cdot C_5H_5NC_6H_2O(NO_2)_3$, растворенных в жидкой SO_2. Из полученных величин рассчитаны радиусы Бьеррума a_0 и стоксовские радиусы r_s и проведено сопоставление с кристаллохим. и ван-дер-ваальсовыми радиусами r. Для иона K^+ r, r_s и a_0 приняты равными 1,33 A; для анионов r, a_0 и r_s найдены соответственно равными (в A): Cl^- 1,81, 1,63, 1,84; Br^- 1,95, 1,95, 2,10; J^- 2,17, 2,20, 2,20; BF_4^- 2,8, 1,26, 2,73; ClO_4^- 3,0, 1,33, 2,66; пикрат-ион 5,10, 4,9, 6,13; для катионов: $(CH_3)_4N^+$ 3,30, 3,30, 1,44; $(C_2H_5)_4N^+$ 4,65, 4,9, 1,71; $(н\text{-}C_3H_7)_4N^+$ 5,9, 7,8, 1,94; $C_7H_7^+$ 3,90, 3,4, 1,64; $CH_3 \cdot C_5H_5N^+$ 4,13, 3,4, 1,47; $(C_6H_5)_3C^+$ 7,0, 9,8, 2,10. С. Дракин

70198. **Исследование растворов соли желчной кислоты. I. Константы диссоциации холевой и дезоксихолевой кислот.** **Экваль, Русендаль, Лёфман** (Studies on bile acid salt solutions. I. The dissociation constants of the cholic and desoxycholic acids. Ekwall Per, Rosendahl Torsten, Löfman Nils), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 4, 590—598 (англ.)

Потенциометрическим титрованием определены константы диссоциации холевой и дезоксихолевой к-т в водн. р-ре их натриевых солей при 20°, равные соответственно $1,05 \cdot 10^{-5}$ и $6,76 \cdot 10^{-6}$. Р-р натрийхолата ведет себя как нормальный одно-одновалентный электролит вплоть до конц-ии 0,014—0,015 *M*, а р-р натрийдезоксихолата — до конц-ии 0,0045—0,0055 *M*.

Выше этих конц-ий наблюдаются отклонения вследствие мицеллообразования. После переходной области, которая для натрийхолата распространяется до 0,05 *M*, а для натрийдезоксихолата до 0,01 *M*, полностью происходит мицеллообразование и наблюдается близкое отношение постоянных активности желчной к-ты и ее аниона. См. также РЖХим, 1955, 45622.

М. Сурова

70199. Изучение электропроводности растворов некоторых кислот и щелочных галоидоводородных солей в гликоле и влияние добавки второго растворителя. Керби, Масс (A study of the conductivity of certain acids and alkali halides in glycol and the influence of the addition of a second solvent. Kirby P., Maass O.), Canad. J. Chem., 1958, **36**, № 3, 456—464 (англ.)

Измерена электропроводность (λ) р-ров HCl, H_2SO_4, HNO_3, NaCl, KCl и LiCl в этиленгликоле (I). Исследовано влияние на λ добавляемых в качестве 2-го р-рителя H_2O, CH_3OH и 98%-ной перекиси водорода. Излагается методика приготовления р-ров. Добавление небольших кол-в воды уменьшает λ р-ров к-т в I; аналогичный, но меньший эффект вызывает 98%-ная H_2O_2; добавление к р-ру метанола увеличивает его λ. Для р-ров KCl, NaCl и LiCl в I и его 5%-ном водн. р-ре λ возрастает в ряду $K^+ > Na^+ > Li^+$. Эксперим. результаты рассмотрены с точки зрения теории электропроводности водн. и спирт. р-ров и хорошо с ней согласуются.

С. Бык

70200. Исследование кислотности хлорсульфоновой кислоты. I. Зависимость кислотности системы $H_2SO_4 — HSO_3Cl$ от температуры. Пальм В. А., Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 2, 380—387

На основании имеющихся данных по температурной зависимости pK_a ряда индикаторов, а также по кислотности некоторых систем (РЖХим, 1956, 67966) предложена шкала абс. значений функций кислотности системы $H_2SO_4—HSO_3Cl$ при различных т-рах в интервале содержания HSO_3Cl 0—100%. Кислотность этой системы уменьшается с повышением т-ры. Вычислены значения констант основности и кислотности для H_2SO_4 и HSO_3Cl и проведен расчет функций кислотности системы $H_2SO_4 — HSO_3Cl$ при разных т-рах.

А. Гельбштейн

70201. Полимерные кислоты. 2. Цутида Рютаро, Ниимура Йоити. Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 12, 870—872 (японск.)

Обзор. Библ. 45 назв. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 46199.

70202. Окисляемость сульфидных ионов в водных растворах сульфида натрия. Каковский И. А., Бабак В. К., Молочникова Ф. Э., Тр. н.-и. и проектн. ин-та «Уралмеханобр», 1957, вып. 1, 5—18

Изучено уменьшение во времени конц-ии ионов S^{2-} в водн. р-рах Na_2S при 25°. Установлено, что это уменьшение вызывается двумя причинами: окислением ионов S^{2-} кислородом (I) воздуха и гидролизом ионов S^{2-} по р-ции $S^{2-} + H_2O = SH^- + OH^-$. Гидролиз ускоряется при наличии в воздухе CO_2. Скорость окисления тем больше, чем ниже исходная конц-ия Na_2S и чем меньше высота столба р-ра. В целях уточнения механизма окисления проведены опыты с барботированием р-ра аргоном, I, CO_2 и воздухом. Потери S^{2-} из-за окисления и гидролиза определялись раздельно. Показано, что в присутствии аргона гидролиз и окисление незначительны, в случае CO_2 преобладает гидролиз, в случае I — окисление, в присутствии воздуха оба процесса протекают с одинаковой скоростью.

А. Шейнин

70203. О химии водоподобных растворителей. Грютнер (Zur Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln. Grüttner B.), Chem. Labor und Betrieb, 1958, **9**, № 5, 177—188 (нем.)

Изложены основные свойства р-рителей, идентичных воде (безводн. жидкие NH_3, H_2S, HF, HCN, HNO_3, SO_2, J_2, $HgBr_2$, $SbBr_3$). Рассмотрены некоторые хим. р-ции в этих р-рителях (нейтрализация, сольволиз и др.), их применение в аналитич. и препаративной химии и специфика работы с ними.

А. Шейнин

70204. Кристаллизация органомагниевых твердых растворов. Амлен, Гуапирон (Cristallisation des solutions organomagnésiennes mixtes. Hamelin Raymond, Goypiron Simone), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 16, 2382—2384 (франц.)

При выпаривании р-ров C_2H_5MgBr (I) в органич. р-рителях выкристаллизовывается осадок с отношением $X = (MgCl_2)/[(C_2H_5)_2Mg]$, отличным от единицы, X — число сольватации осадка (т. е. число молекул р-рителя, приходящихся на один атом магния в осадке) и р-римость I (мол. отношение I : р-ритель в насыщ. р-ре) зависят от основности р-рителя и соответственно равны: в анизоле 2,26 и 0,03, в изопропиловом эфире 1,23 и 0,14, в этиловом эфире 1,23 и 0,71, в бутиловом эфире 0,57 и 0,92, в тетрагидрофуране 4,0 и 0,12. Наблюдается симбатность между легкостью получения I и его растворимостью в соответствующем р-рителе.

Б. Каплан

См. также: Растворимость 70052—70054, 70057, 70059, 70060, 70205. Термодинамика р-ров 70070, 70219, 70335. Диффузия 69887, 69890, 69958, 69959, 72793. Структура и исслед. свойств веществ в р-рах 69790, 70025, 70056, 70306, 70318, 70322, 72788. Гидролиз 70109, 70221, 70337, 70898. Твердые р-ры 70024. Др. вопр.: теория разбавленных р-ров высокополимеров 72787

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

70205. Определение растворимости ферроцианида кадмия в воде с помощью измерения удельной электропроводности насыщенного раствора при 25°. Басинский, Шиманский (Oznaczanie rozpuszczalności żelazocyjanku kadmu metodą pomiarów przewodnictwa nasyconego roztworu w 25°. Basiński Antoni, Szymański Wojciech), Roczn. chem., 1958, **32**, № 1, 23—27 (польск.; рез. англ., русск.)

Измерена уд. электропроводность ϰ насыщ. водн. р-ра $Cd_2Fe(CN)_6$ (I) при 25°; $\varkappa = (3,85 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$. Предполагая, что I — сильный электролит, авторы по ур-нию Онзагера рассчитали р-римость I: $5,35 \cdot 10^{-4}$ *моль/л.*

Р. Лазоренко-Маневич

70206. Определение числа переноса фосфорной кислоты методом э.д.с. Керкер, Эспеншейд (Transference number of phosphoric acid by the e.m.f. method. Kerker Milton, Espenscheid Wilton F.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 4, 776—779 (англ.)

Измерены э. д. с. E_t концентрационной цепи с переносом: Hg, | Hg_2HPO_4 (m_1) | H_3PO_4 (m_2), Hg_2HPO_4 | Hg при различных конц-иях H_3PO_4 (I) m и вычислены числа переноса t по ур-ниям $(dE_t/dE)_m = {}^2/_3\,[t_H - 2t_{H_2PO_4} + 0,5]$ и $t_H + t_{H_2PO_4} = 1$, где E — э. д. с. соответствующей цепи без переноса, найденные ранее (Larson W. D., J. Phys. Coll. Chem., 1950, **54**, 310). Исходя из этих данных и предельной электропроводности I, вычислена ионная электропроводность $H_2PO_4^-$ $\lambda_{H_2PO_4^-} = 16$ *ом*$^{-1}$ *см*^{2}, что

...рная вдвое ниже полученной ранее по данным электропроводности (33 $ом^{-1}$ $см^2$). Для объяснения этого расхождения авторы предполагают, что I диссоциирует по уравнению: $2H_3PO_4 \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_4PO_4^+$, и вычисляют истинное $t'_{H'} = t_H + 4t_{H_2PO_4}$; в этом случае $\lambda_{H_2PO_4^-} = 31,9 ом^{-1}см^2$. А. Городецкая

70207. **Электрометрические измерения pH в особых условиях. II. Измерение pH при высоких температурах и давлениях, а также при низких температурах.** Швабе (Elektrometrische pH Messungen unter extremen Bedingungen. II. Messung des pH-Wertes bei hohen Temperaturen und Drucken sowie bei tiefen Temperaturen. Schwabe K.), Chem.-Ingr. Techn., 1958, 30, № 4, 228—235 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматривается проблема определения pH при повышенных и пониженных т-рах. Анализируются факторы, осложняющие получение правильных значений pH по измерениям э.д.с. (отличие конц-ии от активности, изменение зависимости э.д.с. от pH с т-рой, влияние т-ры на диффузионные потенциалы и потенциалы электродов сравнения (ЭС) и т. д.). Изучена зависимость потенциала асимметрии (E(ас.)) стеклянного электрода от pH, т-ры (до 100°) и времени. С ростом т-ры E(ас.) сдвигается в положительном направлении. Изменение E(ас.) во времени при постоянной т-ре различно в зависимости от pH и состава стекла. Исследовано влияние т-ры (до 80°) на потенциал ЭС Ag|CH_3COOAg. Описаны ЭС, пригодные для измерений при повышенных давлениях: каломельный, находящийся под давлением выше давления в ячейке с индикаторным электродом, и Ag|CH_3COOAg и Ag|AgCl, помещенные в автоклав, содержащий индикаторный электрод под давлением до 50 *атм*. Сделан вывод, что надежные значения pH при повышенной т-ре можно получить, если известны pH некоторых сравнительных р-ров при данной т-ре. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 17191. Г. Флорианович

70208. **Центрифуга для измерения э.д.с.; факторы, влияющие на точность измерений.** Кей, Мак-Иннес (The electromotive force centrifuge, factors affecting precision. Kay Robert L., MacInnes D. A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 5, 657—661 (англ.)

На примере цепи Pt|KJ + J_2|Pt (r_1 и r_2 — расстояние электродов от оси вращения центрифуги) исследовано влияние различных факторов на точность измерений э.д.с. (E) в центрифугируемых электрохим. ячейках (Я). Рассмотрены: выбор приборов и схемы для измерения потенциалов, конструкция вращающихся контактов, конструкция электродов, возникновение разности т-р в результате адиабатич. сжатия р-ров в Я, роль тепловой изоляции Я. Описан способ расчета поправок к измеренным E, учитывающих тепловые эффекты. И. Зайденман

70209. **О температурной зависимости электродвижущих сил химических цепей с расплавленными солями [По поводу статьи Л. Суского].** Марков Б. Ф., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 476—477

В связи с работой (РЖХим, 1957, 22493), в которой наблюдалось ярко выраженное непостоянство температурного коэф. э.д.с. цепи Pb|$PbCl_2$ (распл.)|Cl_2, на основе расчета энтропии образования $PbCl_2$ по теплоемкости Pb, Cl_2 и $PbCl_2$ показано, что температурный коэф. э.д.с. в изученном интервале т-р практически не должны изменяться. Б. Марков

70210. **Изучение адсорбции ионов и положения точки нулевого заряда методом меченых атомов.** Балашова (Die Bestimmung der Ionenadsorption und des Nullpunktpotentials mit Hilfe markierter Atome. Balaschova N. A.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 207, № 5—6, 340—349 (нем.)

Показано, что на платинированной Pt зависимости величины адсорбции анионов HPO_4^{2-}, Br^-, J^- и катионов K^+ и Y^{3+} соответственно аналогичны зависимостям, полученным ранее для аниона SO_4^{2-} и катионов Cs^+, Sr^{2+} и La^{3+} (РЖХим, 1958, 66955). При одинаковом потенциале адсорбируемость изученных анионов располагается в ряд: $HPO_4^{2-} < SO_4^{2-} < Br^- < J^-$, причем на гладкой Pt величины адсорбции, рассчитанные на единицу внешней поверхности, в десятки раз больше, чем на платинированной Pt, что объяснено появлением дефектов в гладкой Pt при механич. обработке. В. Иванов

70211. **Поляризационная емкость твердых электродов и величины их истинной поверхности.** Бродд, Хаккерман (Polarization capacity at solid electrodes and true surface area values. Brodd Ralph J., Hackerman Norman), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 12, 704—709 (англ.)

С помощью кривых заряжения и кривых спада потенциала после выключения тока определялась емкость (C) электродов из Ni, Cr, Cu, Fe, Ta, Pb, Al и платинированной Pt в 1*M* Na_2SO_4. Применялось по нескольку образцов каждого металла с различной видимой поверхностью (S). Истинная поверхность (S(ист.)) определялась методом измерения адсорбции Kr. Для Pt, Ni и Fe соответственно при потенциалах +0,2; —0,4 и —0,8 *в* (насыщ. к. э.) C равны 20,1 ± 0,7; 28,8 ± 0,5 и 35,9 ± 0,8 $\mu ф$ на 1 $см^2$ истинной поверхности, т. е. не зависят от S. Сделан вывод, что метод измерения C пригоден для определения S(ист.) Pt, Ni, Fe и Ta, ограниченно пригоден в случае Cr, Cu и Pb и неприменим к Al. Отмечается возможность оценки C в отсутствие специфич. адсорбции с помощью предложенного ранее соотношения между работой выхода электрона и точками нулевого заряда металлов (Фрумкин А. Н., Colloid Symposium Annual, 1930, 7, 89). Г. Флорианович

70212. **Адсорбция ионов йода на свинцовом электроде в кислых растворах.** Медведева Л. А., Колотыркин Я. М., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 12, 2668—2675 (рез. англ.)

Радиометрически измерялось кол-во Г адсорбированных ионов J^- на единицу истинной поверхности губчатого Pb в 1 н. H_2SO_4 в присутствии KJ^{131}. При постоянной конц-ии C KJ^{131} Г на Pb без внешнего тока возрастает во времени и достигает предела Г(пр.). Рост C от 10^{-5} до 10^{-3} н. приводит к увеличению Г(пр.) от $0,24 \cdot 10^{13}$ до $25 \cdot 10^{13}$ ионов на 1 $см^2$; при дальнейшем росте C Г(пр.) не изменяется. При катодной поляризации Pb Г(пр.) линейно уменьшается с ростом отрицательного потенциала E, причем экстраполяция прямых (наклон которых тем выше, чем больше C) к Г(пр.) = 0 показывает, что E начала адсорбции (А) J^- имеют высокие отрицательные значения. Показана обратимость А при изменениях E. С ростом Г(пр.) перенапряжение η водорода на Pb при малых Г(пр.) падает, а начиная от заполнения ~ 15% от монослоя, вновь растет. Предполагается, что А анионов может приводить как к снижению η (за счет изменения свойств поверхностного слоя), так и к росту η (из-за уменьшения энергии связи M—H). С этой точки зрения объяснено различное влияние А J^- на η водорода на Hg, Fe и Pb. Г. Флорианович

70213. **К адсорбции и кинетике разряда на ртутном электроде метиленового голубого — лейкометиленового голубого и эозина.** Лоренц, Шмальц (Zur Adsorption und Entladungskinetik von Methylenblau/ /Leukomethylenblau und Eosin an Quecksilberelektroden. Lorenz W., Schmalz E. O.), Z. Elektrochem., 1958, 62, № 3, 301—306 (нем.)

Путем измерения емкости двойного слоя и гальва-

костатич. методом (снятие катодных и анодных кривых потенциал — время при включении постоянной силы тока) (РЖХим, 1956, 35495) на висящей Hg-капле (переходное время 10^{-2} сек., ток ~ 40 *ма/см²*) изучены кинетика разряда и адсорбция компонентов системы метиленовый голубой (I) — лейкометиленовый голубой (II) при pH 10,8, а также эозина (III). При конц-ии I $1 \cdot 10^{-5}$ *M* адсорбционное равновесие на электроде (Э) достигается через 30—40 сек. При насыщении поверхности Э I или II они адсорбируются в кол-ве $1{,}5$—$2{,}0 \cdot 10^{-10}$ *моль/см²*. II адсорбируется в области φ от $\sim -0{,}35$ до $-1{,}3$ *в* (насыщ. к. э.); I адсорбируется при φ отрицательнее $\sim -0{,}45$ *в*. III адсорбируется значительно быстрее, чем I и II, однако продукт его восстановления (B) не адсорбируется. Десорбция III наступает при $-1{,}3$ *в*. Электрохим. процессы B I и III, а также окисления II протекают с очень высокой скоростью; при равных конц-иях I и II (10^{-5} *M*) и $\varphi = -0{,}35$ *в* ток обмена $i_0 > 50$ *ма/см²*; окисление продукта B I происходит медленно.

С. Майрановский

70214. Электрохимические свойства интерметаллических соединений. Часть I. Соотношение между анодной поляризацией составляющих интерметаллического соединения и «границей действия» Таммана. Отани (Ohtani Namio), Нихон киндзоку гаккайси, Nippon kinzoku gakkai-si, J. Japan Inst. Metals, 1957, **21**, № 11, 677—681 (японск.; рез. англ.)

Установлена линейная зависимость стандартных электродных потенциалов, энергии связи M—OH⁻ и анодной поляризации $P_A = dE/di$, где E — потенциал большого числа металлов (M) от их сродства к электрону (ε). Приведены поляризационные кривые для ряда интерметаллич. соединений (ИС). Построены кривые зависимости P_A различных ИС на основе Fe, Al и Mn от разности значений ε ($\Delta\varepsilon$) компонентов ИС; показано, что для каждого ИС на основе определенного M существует крит. $\Delta\varepsilon$, при котором наблюдается резкий рост P_A с одновременным сдвигом стационарного потенциала ИС в положительном направлении. Эффекты объяснены изменением стабильности основного M в ИС. Предполагается, что существование «границы действия» Таммана также связано с изменением свойств ИС, а не с образованием окисной пленки на поверхности M.

Г. Флорианович

70215. Гетерогенный изотопный обмен между жидкой ртутью и ионами Hg_2^{2+} в водном растворе. Так (Echange isotopique hétérogène entre le mercure liquide et les ions mercureux en solution agueuse. Tuck D. G.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 11—12, 896—901. Discuss, 901 (франц.)

С помощью капиллярного метода (Anderson J. S., Saddington K., J. Chem. Soc., 1949, S, 381) с применением радиоактивных изотопов Hg^{197} и Hg^{203} определен коэф. самодиффузии Hg и измерена скорость обмена v между Hg и водн. р-ром $Hg_2(NO_3)_2$ при 25°. v уменьшается при выключении перемешивания р-ра и не зависит от конц-ии $Hg_2(NO_3)_2$ (0,005 и 0,125 *M*). Отмечается, что низкие значения v согласуются с данными, полученными ранее методом радиоактивных индикаторов (Haissinsky M., Cottin M., J. phys. et radium, 1950, 11, 611). По мнению автора, v лимитируется не самодиффузией в жидкой Hg, а стадией переноса атома Hg через поверхность раздела между жидким металлом и водн. фазой с последующей его гидратацией и быстрой р-цией $Hg^*(aq.) + Hg^{2+}(aq.) \rightarrow Hg_2^{*2+}(aq.)$.

С. Френкель

70216. Кинетика ионизации молекулярного хлора. Фрумкин А. Н., Тедорадзе Г. А., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 3, 530—533

Кинетика ионизации Cl_2 исследовалась при помощи вращающегося дискового Pt-электрода (Э) при ламинарном режиме размешивания. Перед работой Э активировался многократной сменой потенциалов (*E*) от анодных к катодным. Перед снятием каждой точки поляризационной кривой Э поляризовался катодно в течение 3 сек., затем на Э накладывался нужный *E*, который поддерживался постоянным в течение 3 сек., после чего фиксировалась сила тока (i). Величина предельного тока пропорциональна $\sqrt{m}$, где m — число оборотов. При не слишком высоких перенапряжениях (η) эта пропорциональность нарушается, что дает возможность определить порядок (p) р-ции по ф-ле: $p = \lg(x+1)/[\lg(x+1) - \lg x]$; здесь $x = (i_\infty - i')/i'$, где i_∞ — ток при $m = \infty$, i' — ток при таком m, когда i_∞ равен диффузионному току при данном η. В данном случае $x = 1$ и, следовательно, $p = 1$. Показано, что при η 50—150 *мв* справедливо ур-ние $\eta = a + b\lg i$ с $b = 85$ *мв*. i (при постоянном *E*) в этом же интервале η не зависит от конц-ии ионов Cl^-, что указывает на необратимость стадии ионизации. Показано, что процесс ионизации Cl_2 происходит в 2 стадии: $Cl_2 + e = Cl(адс.) + Cl^-$ и $Cl(адс.) + e = Cl^-$, причем токи обмена обеих стадий близки между собой по величине.

Г. Тедорадзе

70217. Механизм ионизации молекулярного хлора на платиновом электроде. Фрумкин А. Н., Тедорадзе Г. А. (Der Mechanismus der Ionisierung von molekularem Chlor an einer Platinelektrode. Frumkin A., Tedoradse G.), Z. Electrochem., 1958, 62, № 3, 251—256 (нем.)

На примере р-ции 1-го порядка с учетом обратного процесса рассмотрено влияние числа оборотов электрода на кинетику р-ции.

Г. Тедорадзе

70218. Теоретическое исследование кинетики электрохимического восстановления при постоянной силе тока. Фёйад (Étude théorique de la cinétique de la réduction électrochimique par la méthode à courant constant. Feuillade Georges), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 7—8, 620—632 (франц.)

Обзор. Изложена теория исследования кинетики электродных процессов с помощью гальваностатич. метода в отсутствие конвекции. Рассмотрены случаи простых обратимых и необратимых р-ций и р-ций с промежуточной стадией. Библ. 76 назв.

И. Зайденман

70219. Об электрохимической термодинамике системы никель/раствор. Мюллер (Zur electrochemischen Thermodynamik des Systems Nickel/Lösung. Müller K.), Metalloberfläche, 1958, **12**, № 5, 133—[illegible] (нем.)

Показана целесообразность использования диаграммы потенциал — конц-ия потенциалопределяющих ионов, построенной с помощью термодинамич. данных для всех возможных р-ций рассматриваемой системы, для предварительного определения скорости и заторможенности этих р-ций. С помощью таких диаграмм рассмотрено электрохимич. поведение системы $Ni/1MNi^{2+}$ при pH 4 в присутствии воздуха.

Г. Флорианович

70220. Электродные потенциалы в расплавленных системах. IV. Термодинамическое и кинетическое исследование системы AgCl — NaCl. Штерн (Electrode potentials in fused systems. IV. A thermodynamic and kinetic study of the AgCl — NaCl system. Stern Kurt H.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 385—390 (англ.)

Измерениями э.д.с. цепей Ag | AgCl, NaCl | Cl_2 во всей области конц-ий от чистого AgCl до NaCl при 750—[illegible] установлено, что для р-ров с низким содержанием AgCl э.д.с. гальванич. цепей не могут быть использованы для расчета термодинамич. величин; в этих р-рах Ag самопроизвольно растворяется. Предполагается, что [illegible]

выход Ag в расплав происходит в результате р-ции $Ag + NaCl \rightleftarrows AgCl + Na$, при этом Na отгоняется или химически связывается. Измерена скорость этой р-ции при 850—1080° в открытых и закрытых системах (запаянные ампулы) с применением радиоактивного изотопа Ag^{110m}. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 50848.

Б. Марков

70221. **Новая теория электролиза и окислительно-восстановительных процессов. Шлейхер** (Neue Theorie der Elektrolyse und der Redoxydationen. Schleicher A.), Analyt. chim. acta, 1958, **18**, № 1-2, 180—182 (нем.; рез. англ.)

См. РЖХим, 1958, 31871. В. Л.

70222. **Механизмы реакций выделения водорода на палладии. V. Система палладий — дейтерий. Шулдинер, Хор** (Mechanisms of hydrogen producing reactions on palladium. V. The deuterium-palladium system. Schuldiner Sigmund, Hoare James P.), J. Electrochem. Soc., 1958, **105**, № 5, 278-284 (англ.)

Сняты анодные и катодные поляризационные кривые на биполярном электроде α-Pd—D в 2 н. D_2SO_4. Получен обратимый потенциал системы $(Pd—D)_\alpha—D^+$ относительно электрода $Pt/(D_2)$, D^+ ($+0{,}029 \pm 0{,}001$ *в* при 32°) в согласии с термодинамич. данными. При низких плотностях тока i наблюдается линейная зависимость между i и перенапряжением η, причем $di/d\eta$ равно 0,065 *а/см²в* для D и 0,143 *а/см²в* для Н. Перенапряжение для Pd—D во всех случаях больше, чем для Pd—H. При η = const скорость переноса Н на диффузионную сторону в 1,7 раза больше, чем скорость переноса D. В линейной области кривой (η, i) выделение Н из воды на α-Pd происходит в 2 раза быстрее, чем выделение D, а на β-Pd — в 4 раза быстрее. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 20775. Г. Трусов

70223. **Поведение нитрат-иона на Pt-аноде. Федотьев Н. П., Варыпаев В. Н.**, Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 3, 434—440

Сняты анодные поляризационные кривые (ПК) в 0,05—7,0 н. HNO_3 и 0,5—4,0 н. $NaNO_3$ и KNO_3 на гладкой Pt в интервале плотностей тока D_a 10^{-5}—1,0 *а/см²* при 25°. ПК в координатах (φ, $\lg D_a$) имеют по 2 прямолинейных участка: нижний — с наклоном от 0,11 (0,05 н. HNO_3) до 0,14 *в* (7 н. HNO_3), верхний — от 0,09 (7 н. HNO_3) до 0,13 *в* (0,3 н. HNO_3). При конц-иях HNO_3 <2 н. на ПК наблюдаются площадки, начинающиеся при $\varphi = 2{,}10$—2,15 *в*; D_a, соответствующие площадкам, линейно зависят от средних активностей HNO_3. Авторы считают, что нижние прямолинейные участки отвечают выделению O_2 из H_2O, площадки характеризуют предельные токи этого процесса, вызванные торможением разряда H_2O вследствие значительной (при $\varphi > 2{,}10$—2,15 *в*) адсорбции NO_3^--ионов, а верхние прямолинейные участки соответствуют выделению O_2 при разряде NO_3^--ионов по схеме: $4NO_3^- \rightarrow 4NO_3 + 4e$; $4NO_3 \rightarrow 4NO_2 + 4O$; $O + O \rightarrow O_2$; $4NO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HNO_2 + 2H^+ + 2NO_3^-$; $2HNO_2 + 2O \rightarrow 2H^+ + 2NO_3^-$. В опытах с р-рами $NaNO_3$ и KNO_3 в электролите обнаружен NO_2^--ион, что авторы считают подтверждением приведенной схемы. Р. Лазоренко-Маневич

70224. **О механизме анодного образования бихромовой кислоты. Левин А. И., Савельев С. С.**, Докл. АН СССР, 1958, **119**, № 1, 110—112

Рассмотрены анодные процессы в ванне с диафрагмой: $(-)Hg|H_2O$, $NaOH \| H_2O$, $Na_2Cr_2O_7$, $H_2Cr_2O_7|PbO_2(+)$. При электролизе в анолите (А) образуется полихроматный р-р, содержащий (помимо $Na_2Cr_2O_7$ (I)) $H_2Cr_2O_7$ (II). Рассмотрение различных возможных анодных р-ций приводит к выводу, что единственной р-цией, конкурирующей с окислением иона $Cr_2O_7^{2-}$ в этих условиях, является $H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$. Отмечается, что оптимальные условия электролиза I находятся в области высоких конц-ий I; выход по току II также растет с ростом конц-ии I. При этом преобладающим анодным процессом является р-ция образования II и изополикислот за счет непосредственного участия анионов $Cr_2O_7^{2-}$ в анодном процессе. Побочные р-ции, снижающие выход по току II, лучше всего устраняются, если кол-во А в пространстве между диафрагмой в PbO_2 предельно мало, причем А должен находиться в виде тончайшего, непрерывно циркулирующего слоя. Г. Тедорадзе

70225. **Кинетика процесса выделения меди диафрагменным методом внутреннего электролиза. Жданов А. К., Хадеев В. А., Мирзабеков Ф.**, Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 4, 640—643

Изучено изменение конц-ии Cu^{2+} в р-ре во времени при выделении Cu из р-ров $CuSO_4$ методом внутреннего электролиза с применением в качестве диафрагмы стеклянного фильтра № 1. Анолит — р-р KCl, анод — Zn или Al, катод — Pt. Конц-ия Cu^{2+} в р-ре определялась полярографически в той же ячейке в ходе электролиза. Зависимость силы диффузионного тока, а следовательно, и конц-ии Cu^{2+} от времени является экспоненциальной. Скорость выделения Cu при внутреннем электролизе увеличивается с ростом конц-ии анолита. З. Соловьева

70226. **Поведение окисно-угольных электродов кальция при электролизе расплавленных хлоридов. Смирнов М. В., Пальгуев С. Ф., Краснов Ю. Н.**, Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 2, 226—233

Изучалось поведение окисно-угольных и карбонатно-угольных анодов Ca при электролизе эквимольной смеси NaCl-KCl при 700°. При плотностях тока $D_A \leqslant 0{,}1$ *а/см²* на аноде протекают р-ции хлорирования CaO и $CaCO_3$. Измерением поляризации показано, что при D_A $2 \cdot 10^{-4}$—0,05 *а/см²* потенциал анода близок к равновесному, а при $D_A > 0{,}5$ *а/см²* наблюдается поляризация, обусловленная накоплением адсорбированного хлора. Б. Лепинских

70227. **Изучение поведения кремния в криолитных расплавах. Монье, Баракат** (Contribution à l'étude du comportement de la silice dans les bains de cryolithe fondue. Monnier R., Barakat D.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 7, 2041—2045 (франц.)

Измерены напряжения разложения (U) и поляризации, а также проанализированы продукты, получаемые при электролизе криолитных расплавов с добавками Al_2O_3 и SiO_2. При 980° (с графитовым катодом) $U = 1{,}2$ *в* для Al_2O_3 и 0,95 *в* для SiO_2. На Ni-катоде образуется сплав Ni-Si, содержащий 25% Si. Авторы допускают, что в изучаемых расплавах SiO_2 диссоциирован на ионы Si^{4+} и O^{2-}. Б. Лепинских

70228. **Катодная поляризация при выделении кремния, железа и натрия из оксидных расплавов. Есин О. А., Чечулин В. А.**, Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 2, 355—360 (рез. англ.)

Изучалась катодная поляризация при выделении Si, Fe и Na в расплавах CaO-Al_2O_3-MgO-B_2O_3 с небольшими добавками (0,5—2,5%) SiO_2, FeO (Fe_2O_3) или Na_2O в ячейке из плавленой MgO при 1400—1500° описанным ранее методом (РЖХим, 1958, 3971). Влияние перемешивания и медленный спад потенциала со временем указывают на концентрационный характер поляризации, обусловленный замедленной диффузией ионов Na^+, Si^{4+}, Fe^{3+} или Fe^{2+} в электролите. На основании анализа полученных результатов сделан вывод о возможности высокотемпературной полярографии в расплавленных окислах. Б. Лепинских

70229. **Влияние соединений, содержащих тройную связь, на электродиффузию водорода в сталь. Заворохин Н. Д., Сокольский Д. В.**, Тр. Ин-та хим. наук. АН КазССР, 1958, **2**, 61—69

Исследовано влияние ацетилена, пропиоловой к-ты,

хинолина и тиомочевины на скорость диффузии водорода (СДВ) через мембрану (0,27 *мм*) из стали-0 при электролизе 1 н. H_2SO_4 и на передачу перенапряжения η на диффузионную сторону. С поляризационной стороны $i = 39 \cdot 10^{-3}$ *а/см*^{2}. При насыщении 1 н. H_2SO_4 ацетиленом η с поляризационной стороны растет на 120 *мв*, а СДВ падает в 8 раз; при введении 6,77 *ммоль/л* пропиоловой к-ты СДВ падает в 3 раза, η возрастает на 35 *мв*; при добавлении 3,33 *ммоль/л* хинолина СДВ и η не меняются. Передачи η в этих случаях не наблюдается. При введении в р-р 3,33 *ммоль/л* тиомочевины η возрастает на 70 *мв* и наблюдается сдвиг стационарного потенциала диффузионной стороны на 20 *мв* в отрицательную сторону. По мнению автора, в неравновесных условиях η определяется не только стадией разряда (РЖХим, 1954, 32164), но и энергией связи металл — водород, которая меняется в присутствии исследованных добавок.

И. Багоцкая

70230. **Кинетика осаждения металлов. Полярография на стационарных микроэлектродах. Павлопулос, Стрикленд** (Kinetics of metal deposition. Polarography using stationary microelectrodes. Pavlopoulos T., Strickland J. D. H.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 2, 116—123 (англ.)

Исследовалось полярографич. восстановление Pb, Tl, Ag и др. в р-рах их перхлоратов, содержащих избыток $NaClO_4$ (или др.), на проволочных стационарных Pt-микроэлектродах. В присутствии избытка инертного электролита плотность диффузионного тока может быть рассчитана по ф-ле: $I = 1{,}4nFD^{0,8}(C - C_e)^{1,2}[(1/2r) + (1/\delta)]$, где $(C - C_e)$ — разность конц-ий в объеме и у поверхности электрода, r — радиус проволочного электрода, δ — параметр, связанный с толщиной диффузионного слоя (эксперимент дал среднее значение $\delta = 3{,}3 \cdot 10^{-2}$ *см*). Это ур-ние позволяет решить вопрос об обратимости процесса электроосаждения на твердом электроде, а в случае необратимости с помощью графич. методов могут быть вычислены кинетич. коэф. переноса α и ток обмена (I_0). Так, для необратимых р-ций восстановления Bi^{3+} ($5 \cdot 10^{-3}$ *М* в 1 *М* KCl + 0,1 *М* HCl), Cu^{2+} ($4 \cdot 10^{-3}$ *М* в 1 *М* $NaClO_4$) и Bi^{3+} ($4 \cdot 10^{-3}$ *М* в 1 *М* $HClO_4$) константы соответственно равны: α 0,55; 0,35 и 0,3; I_0 10^{-3}; $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ и $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ *а/см*^{2}. Ионы Tl^+, Pb^{2+} и Ag^+ ($5 \cdot 10^{-3}$ *М*) восстанавливаются обратимо (I_0 соответственно $> 0{,}5$; $> 0{,}01$ и $> 0{,}01$ *а/см*^{2}).

И. Зайденман

70231. **Кинетика электроосаждения металлов. Оценка экспериментальных данных и некоторые результаты, полученные методом вольтамперометрии при постоянной силе тока. Павлопулос, Стрикленд** (Kinetics of metal deposition. Significance of experimental data and some results using voltammetry at constant current. Pavlopoulos T., Strickland J. D. H.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 9, 568—574 (англ.)

Рассмотрены ур-ния кинетики осаждения металла на твердых электродах (ТЭ); отмечено влияние шероховатости поверхности и β — фактора реакционной способности поверхности (отношение реакционноспособной поверхности к геометрической при осаждении металла на ТЭ). Методом вольтамперометрии при постоянной силе тока (ВПТ) на Pt-катоде, предварительно покрытом слоем разряжающегося металла, исследовано осаждение Pb, Tl, Ag, Bi, Cr, Sn, Sb, Cd, Ni и Zn ($4 \cdot 10^{-3}$ *М*) из р-ров индифферентных электролитов ($NaClO_4$, $HClO_4$, KNO_3, HCl, KCl) в атмосфере H_2. Судя по характеру зависимости $\lg(\tau^{1/2} - t^{1/2})$ от E (t — время, прошедшее с начала электролиза, τ — переходное время), осаждение ионов Tl^+, Ag^+, Pb^{2+} происходит обратимо. Ионы Cu^{2+} и Bi^{3+} осаждаются необратимо. Результаты, полученные с ВПТ, близки к данным, найденным методом полярографии на ТЭ (см. пред. реф.). Отмечено, что кривые ВПТ для Sb плохо выражены, для Cd, Ni и Zn значений τ не получено вследствие искажения кривых начинающимся разрядом ионов водорода. Установлено, что β во всех случаях либо равен 1, либо незначительно > 1. Для необратимых процессов приведены значения тока обмена и коэф. переноса α.

С. Майрановский

70232. **О природе торможения катодных процессов в комплексных электролитах. Левин А. И.**, Ж. физ. химии, 1958, 32, № 2, 472—475

Обсуждаются причины малых предельных плотностей тока при электроосаждении металлов из комплексных электролитов по сравнению с простыми. Рассматриваются сдвиги ионных равновесий в комплексных р-рах в процессе электролиза и роль адсорбционных слоев на поверхности электрода в образовании потенциального барьера и появлении низких предельных плотностей тока.

З. Соловьева

70233. **Анодная поляризация титана в растворах для травления на основе неводных растворителей. Эйзенберг, Де-Ла-Рю** (Anodic polarization of titanium in nonaqueous base etching solutions. Eisenberg Morris, DeLaRue Robert E.), J. Electrochem. Soc., 1958, **105**, № 3, 162—169 (англ.)

Измерения анодных поляризационных кривых (ПК) на Ti в р-рах HF (11—18%) + H_2O (6,2—10%) на основе этиленгликоля (I) и в этих р-рах с добавками 15% диоксана, 15% тетрагидрофурана и 0,5% KF, а также в р-ре 15% HF + 15% H_2SO_4 в I показали существование крит. плотности тока (i(кр.)), при которой на ПК наблюдается скачок потенциала (E) на 1,3—4,1 *в*. i(кр.), определенные из ПК прямого хода (6,5—15 *ма/см*^{2}), выше чем из ПК обратного хода, и возрастают с ростом т-ры (от 25 до 56°) и с ростом хим. активности р-ра, причем последняя увеличивается с ростом конц-ии HF и особенно H_2O. Показано, что скорость (v) саморастворения (СР) Ti в исследуемых р-рах при увеличении i от нуля до i(кр.) сильно падает. При дальнейшем росте i низкие значения v сохраняются постоянными. Катодная кривая (E, i), измеренная в р-ре HF + H_2SO_4 в I, линейна, что связывается с влиянием р-ции СР Ti на скорость выделения H_2. Предполагается, что i(кр.) характеризуется равенством скоростей хим. и анодного растворения Ti. Гистерезис обратного хода ПК частично связывается с увеличением истинной поверхности электрода. Сделан вывод, что при анодном растворении Ti при $i > i$(кр.) в р-р переходят ионы Ti^{3+} и Ti^{4+} в соотношении, зависящем от состава р-ра. Отмечается, что изучение анодного растворения и СР Ti позволяет выявить оптимальные условия для снижения наводороживания Ti при его анодном травлении.

Г. Флорианович

70234. **О механизме электролитического выделения и растворения твердых металлов. I. Процессы при стационарном растворении серебряных электродов и скорость реакции разряда. Геришер, Тишер** (Zum Mechanismus der elektrolytischen Abscheidung und Auflösung fester Metalle. I. Vorgänge bei der stationären Auflösung von Silberelektroden und die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion. Gerischer Heinz, Tischer Ragnar P.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 9, 1159—1162 (нем.)

Исследовались составляющие общего перенапряжения (η) анодного растворения Ag в 1 *М* $HClO_4$ в присутствии 0,1 и 0,001 *моль/л* $AgNO_3$. Измерялась доля η (η_k), обусловленная суммарными концентрационными изменениями (КИ). Для этого по достижении постоянной i при поддерживаемом потенциостатически η (i(ст.)) производилось резкое изменение η, причем осциллографически регистрировалась i в первый момент изменения η (i_0). η_k находилась по пересечению

прямой $\eta - i_0$ с осью i. Кроме того, рассчитывалась для η, обусловленная КИ в р-ре (η_{k,Ag^+}); η_{k,Ag^+} определялась по ур-нию Нернста с учетом i(ст.) и анодного предельного тока. Показано, что η_{k,Ag^+} составляет лишь часть η_k. Разность $\eta_k - \eta_{k,Ag^+}$ отнесена за счет КИ подвижных атомов на поверхности Ag. Найдено, что составляющая η, обусловленная стадией разряда, ничтожно мала по сравнению с омич. падением напряжения. Описанным ранее методом (РЖХим, 1957, 65789) определены токи обмена (0,15 и 4,5 *а/см*^{2} соответственно для 0,001 и 0,1 *M* Ag^+), которые в 10^3 раз превышают найденные ранее (РЖХим, 1956, 71299) методом радиоактивных индикаторов. Г. Флорианович

70235. **Активация анодного процесса небольшими количествами кислорода. Бурштейн Р. Х., Лукьянычева В. И.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1370—1376 (рез. англ.)

Исследована активация процесса анодного растворения Fe в 0,25—0,75 н. NaOH небольшими кол-вами кислорода, посаженного из газовой фазы (Шумилова Н. А., Бурштейн Р. Х., Докл. АН СССР, 1948, 61, 475). При увеличении кол-ва кислорода, посаженного на поверхность чистого Fe, анодные кривые сдвигаются в отрицательную сторону, а выход (В) электрохим. процесса возрастает; максим. смещение анодных кривых в отрицательную сторону соответствует $1{,}2 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 *см*^{2} истинной поверхности. При дальнейшем увеличении кол-ва поглощенного кислорода анодные кривые сдвигаются в положительную сторону, а В уменьшается. При наличии на поверхности Fe $3 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 *см*^{2} кислорода происходит сильная пассивация Fe, однако при нахождении такого электрода в р-ре щелочи происходит его самоактивация (медленное смещение анодных кривых со временем в отрицательную сторону). Предполагается, что при самоактивации Fe в р-ре щелочи не происходит полного снятия окисной пленки, на поверхности Fe остается кислород в кол-ве $\sim 2 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 *см*^{2}, влияющий на саморастворение и перенапряжение водорода на Fe. При наличии на поверхности Fe $0{,}6 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 *см*^{2} кислорода его активирующее действие на В приблизительно обратно пропорционально конц-ии NaOH. Авторы считают, что действие кислорода, посаженного из газовой фазы, сохраняется, несмотря на значительное растворение Fe при анодной поляризации. А. Хопин

70236. **Процессы покрытия цинковых анодов в щелочи. Ландсберг, Бартельт** (Bedeckungsvorgänge an Zinkanoden in Natronlauge. **Landsberg R., Bartelt H.**), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 9, 1162—1167. Diskuss., 1167—1168 (нем.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1957, 60228) и некоторых новых результатов (в частности, для амальгамированных Zn-электродов). На основании того, что I_0 (обозначения см. ссылку выше) пропорциональна конц-ии NaOH, делается предположение, что первичная пленка (ПП) состоит из гидроокиси Zn. Показано, что добавка NaCl к 0,25 н. NaOH приводит к переходу от соотношения $(I - I_0)t = G$ к соотношению $(I - I_0)\sqrt{t} = B$. Это изменение объясняется задержкой образования ПП из-за относительного обеднения р-ра у поверхности электрода ионами OH^-. С ростом перерыва тока во время анодной поляризации Zn-электрода наблюдается ступенчатая зависимость t от продолжительности этого перерыва, которая объясняется образованием фазовой пленки. Свойства полученных ПП резко различаются в зависимости от того, образуются ли ПП до или во время скачка потенциала. Т. Попова

70237. **Анодная поляризация марганца в щелочных растворах. Агладзе Р. И., Доманская Г. М.** В сб.: Электрохимия марганца. Тбилиси, АН ГрузССР, 1957, 503—514

Изучена анодная поляризация Mn в 3—50,4%-ном KOH (I), 11—45%-ном NaOH (II) и 8,5—18%-ном Na_2CO_3 (III). Поверхность электрода перед опытом подвергалась механич. очистке. Все поляризационные кривые (ПК) снимались на окисленной поверхности Mn. В 50%-ном I потенциал электрода E, достигнув 0,72 *в*, мало изменялся с дальнейшим ростом тока. При меньших конц-иях I наблюдается рост E с увеличением i. Для р-ров II картина аналогична. Выход по току MnO_4^- максимален в конц. р-рах щелочей. Общий выход по току MnO_4^- и MnO_4^{2-} растет с увеличением конц-ии щелочи, причем в II он значительно больше, чем в I. Значительная часть тока идет на выделение O_2. С повышением т-ры до 82° поляризация уменьшается, но характер процесса не меняется. Образование MnO_4^- в III происходит при бóльших E, чем в I и II. При быстром снятии ПК на неокисленном Mn на ПК наблюдаются 2 перегиба, соответствующих выделению O_2 и образованию MnO_4^-. Г. Тедорадзе

70238. **Осциллографическое исследование кинетики электродных процессов, протекающих на металлах, растворяющихся в кислотах. Кравцов В. И.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 12, 2627—2634 (рез. англ.)

Из общего ур-ния для скорости электродного процесса $i = i_0[\exp(-\alpha F\Delta\varphi/RT) - \exp(\beta z F\Delta\varphi/RT)] = -C(d\Delta\varphi/dt)$ (i_0' — скорость саморастворения, C — емкость, t — время), полученного в предположении о замедленных разряде H^+ и ионизации металла (M), выведены ур-ния зависимости $\Delta\varphi$ от t после включения, выключения или переключения анодного или катодного тока для случаев, когда различие между стационарным φ (φ(ст.)) и φ, установившимся во времени при данном i, мала (< 10 *мв*) или велика (> 80 *мв*). Ур-ния справедливы для M, φ(стр.) которых удалены от равновесных φ водорода и M, и при условии независимости C от φ. Г. Флорианович

70239. **О механизме растворения кадмия и амальгамы кадмия в растворе кислот. Кравцов В. И., Логинова И. С.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2348—2444 (рез. англ.)

Для установления природы стационарного потенциала (E_c) Cd и амальгамы Cd в р-рах H_2SO_4 исследовалась зависимость E_c от конц-ии H_2SO_4 и $CdSO_4$ (C). Кривые (K) (E_c, $\lg C$) для Cd и амальгамы Cd в 1 н. H_2SO_4 так же, как и K (E, $\lg i$), линейны и имеют наклон 0,0295 *в*. Сдвиг K (E_c, $\lg C$) на Cd в 1 н. H_2SO_4 в присутствии KBr и KJ в отрицательную сторону связывается с уменьшением конц-ии ионов Cd^{2+} в связи с комплексообразованием. K (E_c, $\lg C$) на Cd в 0,1—10 н. H_2SO_4 имеют одинаковый наклон (0,0295 *в*), но при $C = \text{const}$ E зависят от конц-ии H_2SO_4. Последнее объясняется изменением коэф. активности Cd^{2+} и диффузионного потенциала. Сделан вывод, что E_c являются равновесными E р-ции $Cd \rightleftarrows Cd^{2+} + 2e$. Г. Флорианович

70240. **Анодное образование пленок на меди в растворах Na_2SO_4. Зембура** (Anodic formation of coatings on copper in Na_2SO_4 solutions. **Zembura Z.**), Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim., géol. et géogr, 1958, 6, № 1, 55—60, III—IV (англ.; рез. русск.)

Описанным ранее потенциостатич. методом (РЖХим, 1958, 60345) измерялись анодные поляризационные кривые на Cu в 0,5—2,5 н. Na_2SO_4 (5 мин. при каждом значении E). Начиная от $E = 0{,}56$ *в* (н.в.э.) на кривой наблюдается предельный ток, диффузионная природа

которого подтверждена измерениями при разных скоростях вращения электрода. На анодно обработанной Cu сняты катодные кривые заряжения при 0,1 и 0,6 *ма/см²*; задержки на них связываются с образованием $Cu(OH)_2$, продукта его распада и CuO.

Г. Флорианович

70241. Анодная хронопотенциометрия цианида. Танака, Мураяма (Anodic chronopotentiometry of the cyanide. Tanaka Nobuyuki, Murayama Teisuke), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, **14**, № 5-6, 370—374 (англ.)

На большом неподвижном Hg-электроде проведено хронопотенциометрич. (снятие зависимости потенциала от времени при постоянной силе тока) исследование анодного процесса деполяризации цианидом (**I**) в буферных р-рах с pH 6,82 и 7,72. В изученных пределах конц-ий C **I** 0,87—2,0 *ммоль/л* и изменении плотности тока i_0 от 47,8 до 168,5 *μа/см²* значение произведения $i_0\tau^{1/2}/C$ (τ — переходное время) постоянно. Так как в условиях опытов **I** почти полностью находится в виде HCN, то электродной р-ции предшествует диссоциация HCN; скорость диссоциации $R_f > 4\cdot10^4$ сек$^{-1}$. Показано, что при такой величине R_f при pH > 6 полярографич. предельный ток **I** должен быть ограничен лишь скоростью диффузии, что согласуется с литературными данными (РЖХим, 1958, 593). При pH 4,66 **I** дает 2 анодные полярографич. волны, первая отвечает кинетич. току, определяемому скоростью диссоциации HCN, вторая (более положительная) — току деполяризации за счет недиссоциированных HCN. Суммарная высота обеих волн равна диффузионному току, наблюдаемому при pH > 6.

С. Майрановский

70242. Перенапряжение электрохимических процессов при различных плотностях тока. Красильщиков А. И., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 8, 239—242

Даны вывод и анализ ур-ния $\eta = (2RT/F)\ln(i/2i_0 + \sqrt{1 + i^2/4i_0^2})$ (η — перенапряжение, i_0 — плотность равновесного тока обмена). Ур-ние выведено для случая замедленных одноэлектронных разряда и ионизации водорода, в общей форме (для малых и больших i), подобно описанному ранее (Красильщиков А. И., Ж. общ. химии, 1944, 14, 261).

Г. Флорианович

70243. Влияние плотности тока, температуры и концентрации серной кислоты на перенапряжение выделения водорода на цинке. Ротинян А. Л., Федотьев Н. П., Ли Ун Сок, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1295—1304 (рез. англ.)

Изучено перенапряжение (η) выделения H_2 на Zn в атмосфере H_2 в 0,01—5 н. H_2SO_4 при 20, 40, 60 и 80°. Показано, что поляризационные кривые, снятые в направлении от больших плотностей тока (i) к малым, состоят из трех участков: 1) тафелевского, с коэф. наклона $b = 0{,}116$ *в* при высоких i, причем η не зависит от конц-ии H_2SO_4 до 1 н. (в более конц. р-рах η падает); 2) резкого спада η при $-0{,}8$ $-0{,}9$ *в*; 3) участка независимости η от i. Резкий спад η, который наблюдается при тем больших i, чем выше т-ра и конц-ия H_2SO_4, объяснен началом заметного саморастворения Zn. Из поляризационных кривых определены скорости саморастворения Zn. Энергия активации процесса саморастворения Zn равна 4600 *кал/моль*. Стационарные потенциалы Zn, определяемые равенством токов разряда H^+ и растворения Zn, линейно сдвигаются в положительную сторону на 25—30 *мв* при уменьшении pH на 1. Полученные эксперим. данные могут быть истолкованы на основе теории замедленного разряда.

А. Чемоданов

70244. Перенапряжение на поликристаллическом и монокристаллическом свинцовых электродах. Пьонтелли, Поли (Overvoltages a polycrystalline and single crystal lead electrodes. Piontelli R., Poli G.), Z. Elektrochem., 1958, 62, № 3, 320—325 (англ.)

Изучено анодное перенапряжение (П) Pb и катодное П при электроосаждении Pb из водн. р-ров сульфамата (**I**), перхлората (**II**) и фторбората (**III**) на поликристаллич. и монокристаллич. Pb-электродах. Катодное и анодное П мало во всех р-рах и на всех электродах, причем на поликристаллич. электроде П меньше, чем на любой плоскости монокристалла. На гранях [100] и [110] П меньше, чем на грани [111]. Рост кристаллов, как правило, происходит из изолированных зародышей, осадки равномерны, микрокристалличны и компактны. Для р-ров **I**, **II** и фторсиликата на грани [111] образуются октаэдрич. огранения, параллельные плоскости базиса. На грани [100] из р-ров **I** и **II** образуются куб. огранения, параллельные подкладке, а из р-ров **III** — грань [111], параллельная базису [100]. На грани [110] не образуется преимущественных огранений. При анодном травлении граней [111] и [100] образуются октаэдрич. или куб. грани, а на [110] не наблюдается типичных фигур травления. Изменение потенциала от времени зависит от ориентации, аниона, плотности тока и предыстории электрода. Начальный максимум в р-рах **I** и **II** значительно меньше на поликристаллич. электроде, чем на гранях монокристалла. Анодные и катодные начальные максимумы симметричны. П увеличивается в ряду **I** < **II** < **III**. Обсуждаются причины зависимости П от ориентации и, в частности, различные скорости диффузии на гранях кристаллов, адсорбция анионов и т. д.

З. Соловьева

70245. Окислительно-восстановительные потенциалы системы селеномочевина — диселенид формамидина. Прейслер, Скартия (Oxidation-reduction potentials of the system: selenourea — formamidine diselenide. Preisler Paul W., Scortia Thomas N.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2309—2310 (англ.)

Методом электрометрич. титрования с Pt-электродами р-ров $CSe(NH_2)_2$ измерены окислительно-восстановительные потенциалы (E_h) системы $2(NH_2)_2C{=}S \rightleftarrows HN{=}C(N^+H_3){-}Se{-}Se{-}C(N^+H_3){=}NH$ при различных pH и т-ре 30°. Окислителями служили р-ры Tl^{3+} и $[Fe(CN)_6]^{3-}$. В интервале pH 0,5—4,25 при конц-иях селеномочевины 0,002—0,00002 *M* $E_h = E_0' - 0{,}03\lg\cdot[(RSeSeR)/(RSeH)^2]$, где $E_0' = +0{,}240$ *в* (н.в.э.).

А. Чемоданов

70246. Электрохимическое исследование кобальтоцинковых амальгам. Бабкин Г. Н., Козловский М. Т., Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 129—136

Получены анодные полярограммы окисления Zn-амальгам (**I**) в р-рах 0,01 *M* HCl + 0,1 *M* NaCl, 1 *M* NH_3 + 0,1 *M* $(NH_4)_2SO_4$, 1 *M* CH_3COONH_4. При конц-ии Zn (C_1) в **I** 3,3—10 *мг-атом/л* Hg высота волны (h) пропорциональна C_1. При введении Co в **I** h Zn в тех же р-рах снижалась. Это объяснено существованием равновесия между интерметаллич. соединением Co_nZn и Co и Zn в **I**, причем h Zn определяется конц-ией свободных атомов Zn. Исходя из предположения, что замедленной стадией является диссоциация Co_nZn, а диффузия атомов Zn происходит быстро, найдены $n = 1$ и константа диссоциации $K = 1{,}28\cdot10^{-2}$. Присутствие Co изменяет и равновесный потенциал (E) **I**. В предположении, что E Co-Zn-амальгамы определяется конц-ией свободных атомов Zn, с помощью ур-ния Нернста получено $K = 0{,}63\cdot10^{-2}$.

Г. Тедорадзе

70247. Окислительный потенциал системы Pu(3+)-Pu(4+) в растворе 8 *M* нитрата аммония и 0,5 н. азотной кислоты. Банс, Най (Oxidation potential

of the PuIII — PuIV couple in 8M ammonium nitrate — 0.5 N nitric acid solution. Bunce J. L., Nye J. D. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1958, № C/R2410, 7 pp., ill.) (англ.)

На основании данных потенциометрич. титрования определен окислительный потенциал системы $Pu(3+) - Pu(4+)$ в р-ре 8 *M* NH_4NO_3+ и 0,5 н. HNO_3, равный −0,90 *в*. В отсутствие NH_4NO_3 величина потенциала равна −0,89 *в*. М. Сурова

70248. Электровосстановление анионов и адсорбция катионов. Фрумкин А. Н., Николаева-Федорович Н. В., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 4, 169—184

Рассмотрено влияние катионов на некоторые электрохим. процессы, в частности на электровосстановление анионов (ЭА). Высказано предположение о специфич. адсорбции катионов (САК) с большим радиусом, подтверждаемое данными по измерению кривых дифференциальной емкости (*C*) Hg в 0,01 н. LiCl, KCl и CsCl (при отрицательных потенциалах (*E*) *C* растет при переходе от Li к Cs), а также в 0,1 н. NaCl, NaJ, CsCl и CsJ (слияние кривых (*C*, *E*) для CsCl и CsJ наблюдается при более отрицательных *E*, чем для NaCl и NaJ). Эти данные подтверждают высказанное ранее соображение о катионных мостиках как о причине облегчения ЭА на отрицательно заряженной поверхности, так как САК может приводит к адсорбции анионов на такой поверхности. Другим доказательством САК является сдвиг *E* платинированной Pt в H_2SO_4 от +0,3 до +0,6 *в* (поддерживаемого анодным током) в положительном направлении при добавлении в р-р Tl_2SO_4 или $CdSO_4$, а также исчезновение на кривой заряжения Pt в 1 н. H_2SO_4 задержки, связанной с посадкой или снятием водорода, после введения в р-р 0,1 *моль/л* Tl^+. Г. Флорианович

70249. Влияние трибензиламина на реакцию восстановления аниона персульфата. Николаева-Федорович Н. В., Фокина Л. А., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 5, 987—990

Показано, что величина тока в минимуме на поляризационной кривой катодного восстановления $S_2O_8^{2-}$ (I) (РЖХим, 1956, 32112) из р-ра 10^{-3} н. I + 10^{-3} н. H_2SO_4 возрастает при введении в р-р трибензиламина (II), причем тем сильнее, чем выше конц-ия II. Однако увеличение конц-ии H_2SO_4 снова приводит к торможению р-ции, которое усиливается еще больше при замене H_2SO_4 на HCl и особенно на HBr. Эффект объяснен адсорбцией посторонних анионов в условиях, когда адсорбируются катионы II. На примере камфоры показано, что нейтр. молекулы в области их адсорбции также замедляют восстановление I. Г. Флорианович

70250. Применение электронной схемы импульсной поляризации микроэлектродов для изучения окислительно-восстановительных процессов. Хаш (The use of electronically-switched microelectrodes in the study of oxidation-reduction processes. Hush N. S.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 6, 738—744 (англ.)

Описана схема электронной установки, предназначенной для формирования заданных последовательных трех импульсов тока продолжительностью 0,5—10 сек. (с заданными интервалами), поступающих на микроэлектроды. Можно использовать одновременно 3 микроэлектрода. Запись поляризационных кривых может производиться автоматически. Приведены полученные с помощью этой установки кривые анодного окисления $Fe(CN)_6^{4-}$ ($0,94 \cdot 10^{-3} M$ $K_4[Fe(CN)_6]$ в 0,2 *M* KCl) на Pt-электроде и Fe^{2+} (10^{-3} *M* $FeSO_4$ в 0,4 н. H_2SO_4 и в 0,5 н. HCl) на Pt. Эксперим. кривые хорошо согласуются с теоретическими, что доказывает применимость методики к изучению процессов на твердых электродах. И. Зайденман

70251. Элхемографическое исследование коррозии и электрохимии металлов. Чупр (Elchemograficky vyzkum elektrod. Cupr Vaclav), Spisy vyd. přirodověd. fak. Masarykovy univ., 1956, № 10, 509—521 (чешск.; рез. русск., нем.)

Теоретический анализ элхемографич. метода (РЖХим, 1956, 5720). Дана оценка ошибок метода. В. Лосев

70252. Влияние pH на коррозионные потенциалы. Аммар, Риад (Effect of pH on corrosion potentials. Ammar I. A., Riad S.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 2, 150—154 (англ.)

Стационарные потенциалы *E*(ст.) корродирующих металлич. электродов рассмотрены как соответствующие условию равенства скоростей катодного выделения H_2 (в отсутствие O_2) или восстановления O_2 (в присутствии O_2) и анодного растворения металла для случаев, когда можно пренебречь скоростями соответствующих обратных р-ций. Из ур-ний, характеризующих протекание катодного и анодного процессов по различным механизмам (замедленный разряд, каталитич. или электрохим. десорбция, диффузионный контроль и др.), выведены ф-лы для dE(ст.)/dpH и с их помощью проанализированы некоторые литературные данные по зависимости *E*(ст.) от pH. Г. Флорианович

70253. О топливных элементах. Райдил (On fuel cells. Rideal Eric), Z. Elektrochem., 1958, 62, № 3, 325—327 (англ.)

Краткий обзор. А. Хопин

70254. Механизм полярографического восстановления $[Hg(CN)_4]^{2-}$. Секерский (Mechanizm polarograficznej redukcji $[Hg(CN)_4]^{2-}$. Siekierski Sławomir), Roczn. chem., 1956, 30, № 4, 1083—1094 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследовалось полярографич. восстановление 0,002 *M* $[Hg(CN)_4]^{2-}$ (I) в NaCN (до 1,5 *M*) без добавок и в присутствии разных кол-в NaCl, KCl, $BaCl_2$ и $(C_4H_9)_4NJ$ (II). В ряде случаев в р-р добавлялась желатина (0,005%). При *E*, отрицательнее — 1,3 *в* (насыщ. к.э.), наблюдаются минимумы тока, углубляющиеся с уменьшением конц-ии, заряда и радиуса постороннего катиона и с увеличением конц-ии CN^- (при постоянной ионной силе р-ра). В присутствии II наблюдается ускорение восстановления I в том интервале *E*, в котором происходит адсорбция II. Результаты объяснены электростатич. отталкиванием аниона от отрицательно заряженной поверхности Hg (РЖХим, 1954, 35684). При этом предполагается, что при малых конц-иях CN^- электродной р-ции предшествует диссоциация I и потому минимумом тока не наблюдается. Г. Ф.

70255. Исследования в ряду бензтропилия. VI. Полярографическое восстановление 2,3-бензтропона, 4,5-бензтропона и 2,7-полиметилен-4,5-бензтропона. Шмид, Хейльброннер (Untersuchungen in der Benztropylium-Reihe. Die polarographische Reduktion des 2,3-Benztropons, des 4,5-Benztropons und der 2,7-Polymethylen-4,5-benztropone. Schmid R. W., Heilbronner E.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 4, 950—956 (нем.; рез. англ.)

Изучено полярографич. восстановление 2,3-бензтропона (I), 4,5-бензтропона (II), 2,7-диметил- (III), 2,7-тетраметилен- (IV), 2,7-пентаметилен- (V), 2,7-гексаметилен- (VI), 2,7-гептаметилен- (VII), 2,7-октаметилен- (VIII), 2,7-нонаметилен- (IX), 2,7-додекаметилен- (X) и 2,7-тридекаметилен-4,5-бензтропона (XI) в буферных р-рах (pH 2—13), содержащих 50% этилового спирта. В сильнокислых р-рах I, II и III наблюдается одна волна, 2-я волна появляется у I и II в слабокислых и щелочных, у III — в щел. р-рах. Соединения IV — XI дают одну волну во всех буферных р-рах. У I, II и III $E_{1/2}$ 1-й волны линейно зависит от pH,

$E_{1/2}$ 2-й волны не зависит от pH. Линейная зависимость $E_{1/2}$ от pH у IV — XI нарушается в области pH 8—10 и в сильнощел. р-рах. i_d IV и V уменьшается с увеличением pH и исчезает у IV при pH 6,5, а у V — при pH 8. i_d прочих бензтропонов в кислой и слабощел. средах постоянен, в сильнощел. среде увеличивается скачкообразно в 1,5—2 раза. Величина $E^{1/2}$, приведенная к pH 0, у IV — XI уменьшается с увеличением числа метиленовых групп в молекуле бензтропонов, что подтверждает взгляды авторов. Часть V см. РЖХим, 1958, 16826. Н. Малюгина

70256. **К вопросу о полярографии хлористого трифенилтетразолия. Ямбор** (Problems involved in the polarography of triphenyltetrazolium chloride. Jámbor B.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1604—1609 (англ.)

В ответ на критич. замечания (РЖХим, 1957, 54056), в подтверждение изложенных ранее взглядов (РЖХим, 1956, 12499) на механизм полярографич. восстановления (В) хлористого трифенилтетразолия (I), описаны эксперим. данные, показывающие, в частности, что 1) продукт В I — трифенилформазон (II) — дает анодную волну окисления, 2) II не является единственным продуктом В I, и в кислых р-рах В I идет по 1 и 2 атомам N, 3) В I до II протекает ступенчато с образованием промежуточного продукта, 4) волна В I обратима неполностью. А. Майрановский

70257. **Полярографическое восстановление карбонильных производных пятичленных гетероциклов. 1. Механизм восстановления эфиров фуранкарбоновых и тиофенкарбоновых кислот и влияние заместителей на потенциал полуволны. 2. Влияние ядер фурана, тиофена и пиррола на потенциал полуволны карбонильных производных. Накая, Киносита, Оно** (Nakaya Junichi, Kinosita Hirosi, Ono Sin-ichi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 935—945 (японск.)

1. В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1957, 57205) изучено полярографич. восстановление (В) эфиров фуранкарбоновых и тиофенкарбоновых к-т. На фоне LiCl в буферных р-рах диметиловые эфиры терефталевой к-ты (I) в 20%-ном диоксане и фурандикарбоновой-2,5 (II) и тиофендикарбоновой-2,5 к-т (III) в 50%-ном спирте восстанавливаются на капельном Hg-электроде, легкость В увеличивается в порядке I < II < III. $E_{1/2}$ (*в*, относительно насыщ. к.э.) равны соответственно (даны в-во, $-E_{1/2}$); при pH 1,2—1,4 (KCl-HCl) I 1,190; II не восстанавливается; III 1,084, при pH 5,1—5,4 (Na_2HPO_4-NaH_2PO_4) I 1,550; II 1,4517; III 1,327, при pH 9,5—9,9 (глицин-NaOH) I 1,530, 1,830; II 1,509; III 1,423. Высота волны II и III линейно связана с конц-ией. Полярографич. В II и III проходит с образованием соответственно 5-формил-2-карбметоксифурана и 5-формил-2-карбметокситиофена, которые выделяют в виде 2,4-динитрофенилгидразонов после В до исчезновения волны В карбметоксигруппы (при этом появляются новые волны с $E_{1/2}$ в случае III 0,894 *в* и в случае III 0,847 *в*). Легкость В моноэфиров бензол-, фуран- и тиофенкарбоновых к-т (на фоне $(C_4H_9)_4NJ$ в небуферном р-ре), кроме природы ядра (сохраняется та же зависимость, что в случае эфиров дикарбоновых к-т), зависит от природы эфирной группы и увеличивается в порядке $COOCH_2C_6H_5$, *н*-$COOC_8H_{17}$, $COOC_2H_5$, $COOCH_3$, $COOC_6H_5$. Даны в-во, $-E_{1/2}$: бензойная к-та (pH 7,2): метиловый эфир 2,117; этиловый эфир 2,133; *н*-октиловый эфир 2,268; фениловый эфир 1,928; бензиловый эфир не восстанавливается; фуранкарбоновая-2 к-та (pH 6,7—7): метиловый эфир 1,967; этиловый эфир 1,986; фениловый эфир 1,857; тиофенкарбоновая-2 к-та (pH 6,6—7,3): метиловый эфир 1,912; этиловый эфир 1,923; фениловый эфир 1,802. Во всех случаях эфиры тиофен- и фуранкарбоновой к-ты образуют соответственно тиофенальдегид и фуранальдегид (отмечено также образование спиртов), что подтверждено электролитич. В при заданном *E*. Введение брома в положение 4 (соответственно 5) к карбметоксигруппе в бензольном или фурановом кольце облегчает В этой группы: $E_{1/2}$ (здесь и далее на фоне $(C_4H_9)_4NJ$ в небуферном р-ре) для метилового эфира 4-бромбензойной к-ты — 1,903 (pH 6,6), для метилового эфира 5-бромфуранкарбоновой-2 к-ты — 1,818. Введение брома в кольцо тиофена затрудняет В эфирной группы. При полярографировании метилового эфира 5-бромтиофенкарбоновой-2 к-ты наблюдаются 2 волны с $E_{1/2} = -1,590$ (В брома) и $-1,942$ (В эфирной группы), у 5-бромтиофенкарбоновой-2 к-ты наблюдается лишь волна В брома ($E_{1/2} = -1,600$), 5-бромбензойная к-та не восстанавливается полярографически. Метиловый эфир 4-нитротиофенкарбоновой к-ты образует 2 волны: при $-0,798$ *в* (волна В нитрогруппы) и $-1,849$ *в* (волна В эфирной группы), для метилового эфира 4-нитро-5-бромтиофенкарбоновой-2 к-ты наблюдается максимум, волна с $E_{1/2} = -1,486$ (В брома) и волна с $E_{1/2} = -1,855$ (волна В эфирной группы). Введение метильных групп в гетероциклич. кольцо, в особенности в положение 5, затрудняет В эфирной группы: метиловый эфир 5-метилфуранкарбоновой-2 к-ты полярографически не восстанавливается, метиловый эфир 4-метилтиофенкарбоновой-2 к-ты образует волну с $E_{1/2} = -1,932$, а метиловый эфир 5-метилтиофенкарбоновой-2 к-ты волну с $E_{1/2} = -2,018$ *в*. Карбоновые к-ты ряда фурана и тиофена не восстанавливаются. Опытные значения $E_{1/2}$ для эфиров бензол-, фуран и тиофенкарбоновых к-т связываются с σ_n (из ур-ния Гаметта) линейным отношением, характерным для каждого ряда, для бензольного ряда $\varrho\pi$ 0,827 *в*, для фуранового 0,732 *в* и для тиофенового 0,705 *в*.

2. Легкость полярографич. В формильной и ацетильной групп зависит от природы цикла, с которым они связаны, и в 10%-ном спирте на фоне LiCl в буферных р-рах увеличивается в следующем порядке (даны в-во, $-E_{1/2}$, *в*, при pH 1; 4 и 8): 2-формилпиррол 1,05, 1,335, 1,633; бензальдегид 0,964, 1,180, 1,483; 2-формилфуран 1,901, 1,129 и 1,369 (2 волны), 1,403; 2-формилтиофен 0,868, 1,129 и 1,291 (2 волны), 1,373; 2-ацетилпиррол при pH 1 и 4 не восстанавливается, при pH 8 1,764; ацетофенон 1,028, 1,238, 1,528; 2-ацетилфуран 0,982, 1,214, 1,494, 1,716 (две волны); 2-ацетилтиофен 0,952, 1,176, 1,464. Введение кольца и его природа влияют на легкость полярографич. В акролеина (IV), метилвинилкетона (V) и метилового эфира акриловой к-ты (VI). Легкость В повышается в порядке (даны в-во, $E_{1/2}$ при pH 1, 4 и 8): IV, 0,820, 0,960 и 1,325 (2 волны), 1,300; β-фенилакролеин 0,682, 0,819 и 1,245 (2 волны), 1,180; β-фурилакролеин 0,611, 0,798 и 1,312 (2 волны), 1,083 и 1,311 (2 волны): V 0,880, 1, 080 и 1,430 (2 волны), 1,445; β-пиррилвинилметилкетон 0,810, 0,975, 1,280 и 1,403 (2 волны); β-фенилвинилметилкетон 0,742, 0,870, 1,280 (2 волны), 1,237; β-фурилвинилметилкетон 0,679, 0,866 и 1,339 (2 волны), 1,153 и 1,366 (2 волны); β-тиенилвинилметилкетон 0,661, 0,885 и 1,333 (2 волны); VI не восстанавливается; метиловый эфир β-фенилакриловой к-ты не восстанавливается, 1,425, 1,593, метиловый эфир β-фурилакриловой к-ты не восстанавливается, 1,421, 1,534; метиловый эфир β-тиенилакриловой к-ты не восстанавливается, 1,385, 1,501 и 1,714 (2 волны). На основании полученных результатов для ядер пиррола, фурана и тиофена σ_n составляют +0,60, 2,27 и +2,55. Л. Я.

См. также: Электроосаждение металлов 69934, 71445. Коррозия 71128, 71132—71135, 71143. Полярография 70467, 70468, 70501—70503, 70508, 70532, 70537, 70579, 70580, 70607, 70614, 70644; 27015Бх, 27039Бх. Электропроводность 70199, 70329. Методика электрохим. измерений 70469—70471, 70708—70710

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

70258. **К статистической теории поверхностного натяжения бинарных смесей. Энглерт-Чоулс, Пригожин** (Sur la théorie statistique de la tension superficielle des melanges binaires. Englert-Chwoles A., Prigogine I.), J. Chim. phys. et phys-chim. biol., 1958, 55, № 1, 15—25 (франц.)

Статистическая теория смесей, развитая авторами и Бельманом (РЖХим, 1957, 18668), приложена к расчету поверхностного натяжения σ. При этом оказывается выгодным рассматривать динамич. поверхностное натяжение σ_ϑ, т. е. то σ, которое наблюдалось бы, если бы составы поверхностной и объемной фаз совпадали. Удобство использования σ_ϑ заключается в том, что эта величина получается прямым путем из соображений, основанных на теореме соответственных состояний и теории р-ров. Равновесное (т. е. статическое σ (σ_{cm})) может быть после этого получено из σ_ϑ. Рассчитанное таким образом поверхностное натяжение выражается через σ чистых компонентов и молекулярные величины (мол. веса и взаимодействия). Существенно, что в выводах не используется никаких гипотез о структуре поверхностного слоя. Для простоты рассматриваются молекулы со сферич. симметрией, энергии взаимодействия которых заданы в форме $\varepsilon_{ij}(r) = \varepsilon^*_{ij}\varphi(r/r^*_{ij})$, где r — расстояние между молекулами, а ε^*_{ij} и r^*_{ij} — характеристич. мол. константы. При рассмотрении связи между σ_{cm} и σ_ϑ удается непосредственно получить давно известное эмпирич. правило, согласно которому положительные отклонения от закона Рауля связаны с понижением σ и наоборот. В частности, σ смеси изотопов должны быть меньше, чем σ идеального р-ра. Эти и им подобные предсказания теории согласуются с опытом как для классических, так и квантовых смесей (напр., $He^3 + He^4$). С. Френкель

70259. **О поверхностном натяжении тонких жидких слоев. Щербакова Л. М.**, Тр. Тульск. механ. ин-та, 1958, вып. 8, 173—177

С точки зрения теория расклинивающего давления (p) тонких слоев жидкостей рассмотрен характер зависимости поверхностного натяжения (σ) жидкостей от толщины слоя (h) и выведены ф-лы: $\sigma = \sigma_0[1 - \exp(-kh/2)]$ и $p = \sigma_0 k \exp(-kh/2)$, где $\sigma_0 = \sigma$ при $h = \infty$ и k — постоянная. По этим ф-лам и значениям σ_0 и k, взятым из литературы, рассчитаны σ и p в зависимости от h для этилового эфира и одного образца нефти. А. Таубман

70260. **Электронные микрофотографии монослоев стеариновой кислоты. Рис, Кимбалл** (Electron micrographs of monolayers of stearic acid. Ries Herman E., Jr, Kimball Wayne A.), Nature, 1958, 181, № 4613, 901 (англ.)

Электронномикроскопическое исследование монослоев (МС) стеариновой к-ты с помощью ранее принятой методики (РЖХим, 1955, 34164) показывает, что при низком поверхностном давлении ($\sim$3 *дн/см*) МС образуют множество небольших «островков» неправильной формы, диам. $\sim$1000 А и мономолекулярной толщины ($\sim$25 А). При давл. 10 *дн/см* размеры островков возрастают до 3000—50 000 А, причем они приобретают правильную круглую форму, отвечающую минимуму свободной поверхностной энергии. Этот неожиданный результат (т-ра опыта (25°) лежит значительно ниже т-ры плавления к-ты (69°)) авторы связывают с высокой подвижностью на поверхности раздела молекул МС. А. Таубман

70261. **Низкотемпературная хемосорбция N_2 и СО. Эрлик, Хикмотт, Хадда** (On the low-temperature chemisorption of N_2 and CO. Ehrlich Gert, Hickmott T. W., Hudda F. G.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 506—507 (англ.)

Продолжены исследования хемосорбции (ХС)N_2 и СО на W (РЖХим, 1957, 30175, 40801). Для изучения кинетики и механизма ХС применялись методы нагревания вольфрамовой нити и электронномикроскопич. исследования влияния ХС на эмиссию с поверхности W. Работу выхода электрона (V) вычисляли по ф-ле Фаулера-Нордгейма. Адсорбция (А) N_2 увеличивает V при 305° К и $P_{N_2} = 2 \cdot 10^{-8}$ *мм* рт. ст. с 4,5 до 5,0 *в* и уменьшает при 80° К и $3{,}5 \cdot 10^{-9}$ *мм* рт. ст. с 4,5 до 4,2 *в*. Этот результат объясняется тем, что N_2, адсорбированный на W, находится в нескольких состояниях, одно из которых (β) вызывает увеличение, а другое (γ) — уменьшение V. При 305° К содержание γ ничтожно, а при 80° — почти вдвое больше β. Адсорбция СО при 80° К и $P_{CO} = 1 \cdot 10^{-8}$ *мм* рт. ст. напротив увеличивает V с 4,5 до 5,2 *в*, что объясняется различием свойств СО и N_2 в γ-состоянии. Я. Сатуновский

70262. **Механизм хемосорбции водорода на никеле при повышенном давлении Васка, Селвуд** (The mechanism of chemisorption: hydrogen on nickel at elevated pressures. Vaska Lauri, Selwood P. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1331—1335 (англ.)

Описан объемный метод измерения адсорбции (А) на твердых телах при давлениях $P > 1$*атм*. Метод использован для одновременного измерения А H_2 и намагниченности σ при P_{H_2} до 140 *атм* на Ni-кизельгуровом катализаторе. Увеличение P_{H_2} ведет к уменьшению σ. На частицах с ферромагнитными свойствами А при комнатной т-ре протекает мгновенно. Полученные данные подчиняются ур-нию Ленгмюра. При $P_{H_2} = 100$ *атм* А H_2 на катализаторе с поверхностью 175 *м²/г* составляет $\sim$17 *мл/г*. Дальнейшее повышение давления не вызывает заметного увеличения А. Я. Сатуновский

70263. **Адсорбция жирных кислот из водных растворов активированным углем. Ито, Фукао** (Ito Kentaro, Fukao Kinnosuke), Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1957, 33, № 1, 41—44 (японск.)

70264. **Теплота адсорбции кислорода на твердых растворах двуокиси урана в двуокиси тория при —183°. Мак-Коннелл** (Heats of adsorption of oxygen on solid solutions of uranium dioxide in thorium dioxide at —183°. McConnell J. D. M.), J. Chem., Soc., 1958, March, 947—950 (англ.)

Измерены теплоты адсорбции (Q) O_2 на твердых р-рах с 10 и 20 мол.% UO_2 (I) в ThO_2. Адсорбент предварительно диспергировали в циклонном микронайзере, увеличив этим поверхность порошка с 0,2 до 12 *м²/г*. Отмечено протекание быстрой стадии (предположительно физ. адсорбции) с Q 3,5—4,5 *ккал/моль*, и медленной (предположительно хемосорбции) с $Q > 5$ *ккал/моль*. Скорость медленной стадии находится в прямой зависимости от степени покрытия поверхности O_2, в отличие от ранее обнаруженной автором обратной зависимости для I (РЖХим, 1958, 4004). Дифференциальная Q, как и для I, уменьшается с ростом покрытия поверхности. З. Сатуновский

70265. Теплоты адсорбции, вычисленные на основании теории переноса заряда. Бродд (Heats of adsorption from charge-transfer complex theory. Brodd Ralph J.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 1, 54—55 (англ.)

Теория Малликена (Mulliken R. S., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 811) применена для вычисления теплот *q* адсорбции H_2 на Ta, W, Fe, Pt, Ni, Hg, H на W, O_2 на W и Fe, Cs на W и Xe на Ni. При расчетах принималось, что потенциал поверхности равен интегралу взаимодействия адсорбат — адсорбент, что расстояние частиц адсорбата от поверхности адсорбента равно их атомным радиусам по Гольдшмидту и что в случаях H_2 на Ta, W, Fe, Ni и Pt и O_2 на W и Fe имеет место диссоциативная адсорбция. Значения работ выхода, сродства к электрону, гольдшмидтовских атомных радиусов и термодинамич. данных взяты из таблиц. Имеющиеся в литературе эксперим. *q* во всех случаях очень хорошо согласуются с вычисленным *q*. На примерах систем Cs—W и H_2—W показано, что вычисленная по этой теории зависимость *q* от степени покрытия адсорбента качественно согласуется с опытной. З. Высоцкий

70266. Адсорбция паров гептана природными сорбентами различных степеней увлажнения. Герасимова В. Г., Быков В. Т., Тр. Дальневост. фил. АН СССР, 1958, вып. 3, 109—116

Динамическим методом изучено влияние влажности (4,9%—17,34%) на адсорбцию гептана двумя образцами природного сорбента — суйфунита (I). Из анализа выходных кривых следует, что с увеличением влажности I уменьшается кол-во адсорбированного гептана и что эта зависимость носит линейный характер. Сравнение выходных кривых на I с выходными кривыми на крупнопористом и мелкопористом силикагелях приводит к заключению, что I обладает смешанной пористостью. И. Гуревич

70267. Сорбция паров воды целлолигнином. Одинцов П. Н., LatvPSR Zinātnu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1958, № 1, 61—66 (рез. лат.)

Исследована сорбция паров воды целлолигнином (I), полученным путем кипячения обессмоленных еловых опилок с 2,5%-ной HCl. Для получения изотерм сорбции 2 образца I подвергались высушиванию над 50%-ной H_2SO_4 возрастающей конц-ии, 2 образца — увлажнению над к-той убывающей конц-ии. Показано, что уд. поверхность I, определенная по изотерме десорбции водяного пара, близка к уд. поверхности целлюлозы и лигнина и уменьшается при старении образца. Во время быстрого старения I происходит перестройка его капиллярной системы, на что указывают аномальные петли гистерезиса. При низких давлениях пара (0,005 *мм* рт. ст.) наблюдается прочное связывание воды, возможно, в виде гидратной воды. Установлено, что удаление из древесины гемицеллюлоз при получении I не приводит к существенному изменению капиллярной системы. М. Липец

70268. Исследование селективной адсорбции ненасыщенных жирных кислот флотационным методом при pH ниже 7. Кайянне (A study of the selective adsorption of unsaturated fatty acids upon magnetite using the mineral flotation technique below pH 7. Kajanne Paavo), Suomen kem., 1958, **31**, № 3, B183—B188 (англ.)

Для исследования селективной адсорбции 2 фракций жирных к-т из льняного масла с йодными числами (ИЧ) 153 и 114 эти к-ты применялись в качестве собирателей (С) при флотации магнетита (I) в машине Фагергрена при pH 5,0—5,2. После удаления флотационного концентрата оставшаяся в пульпе к-та экстрагировалась эфиром для определения ее кол-ва и ИЧ. Адсорбция к-ты на I определялась по разности между вводимой и непрореагировавшей к-той. При низких конц-иях С селективно адсорбируются более ненасыщ. к-ты, а повышение кол-ва С на единицу веса I увеличивает адсорбцию и снижает ИЧ адсорбата. По приблизительным подсчетам толщина коллекторной пленки к-ты равна ~20 молекулам. М. Липец

70269. Сравнительная оценка роли кинетических факторов в динамике адсорбции уксусной и масляной кислот из водных растворов на угольной шихте. Харин А. Н., Ампилогов И. Е., Ж. физ. химии, 1958, **32**, № 2, 341—348 (рез. англ.)

Сравниваются значения эффективных кинетич. коэф. (Тодес О. М., Биксон Я. М., Докл. АН СССР, 1950, **75**, 727), вычисленные из измерений кинетики адсорбции уксусной и масляной к-т на двух сортах угля. Роль продольного переноса во всех случаях очень мала (<5%). При скоростях потока 0,036—0,29 *см/сек* главную роль играет внешний перенос, в особенности для березового угля. С ростом скорости потока, диаметра зерен угля и конц-ии р-ра все большую роль приобретает внутренний перенос, особенно для антрацитового угля и уксусной к-ты. При работе на плотных углях увеличение скорости потока может привести к увеличению потери защитного действия адсорберов. Б. Анваер

70270. Электрофорез на фильтровальной бумаге. Константинеску (Electroforeza pe hîrtie de filtru. Constantinescu A.), Farmacia (Romîn.), 1958, **6**, № 2, 107—114 (рум.)

Обзор. Библ. 14 назв.

70271. Ионообменники в науке и технике. Грисбах (Ionenaustauscher als Hilfsmittel für Wissenschaft und Technik. Grießbach Robert), Chem. Techn., 1958, **10**, № 4, 193—196 (нем.)

Обзор. Библ. 33 назв.

70272. Кристаллические ионообменники. Баррер (Tilden lecture. Crystalline ionexchangers. Barrer R. M.), Proc. Chem. Soc., 1958, Apr., 99—112 (англ.)

Обзор. Библ. 45 назв.

70273. Анионообменные смолы с различной емкостью, полученные путем превращения зерен сополимера диметиламиностирола со стиролом в четвертичное основание. Уайли, Шмитт (Variable capacity anion exchange resins from quaternized diimethylaminostyrene-styrene bead copolymers. Wiley Richard H., Schmitt J. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 6, 1389—1391 (англ.)

В развитие прежних работ (РЖХим, 1957, 8313) синтезирован ряд сополимеров диметиламиностирола со стиролом, содержащих 1, 5, 10 и 20 мол.% дивинилбензола в качестве мостикообразующего в-ва. Сополимеризация с образованием сферич. зерен производилась в водн. эмульсии при 80° с применением 0,1%-ного поливинилового спирта в качестве диспергирующего агента и *азо-бис*-(изобутиронитрила) в качестве инициатора. Превращение в четвертичное основание (ПЧО) производилось действием CH_3J (при отношении групп $CH_3J : (CH_3)_2N = 20:1$) при 24 часовом встряхивании при ~20°. Полученные смолы имели обменную емкость соответственно 1,47; 2,35; 2,80 и 3,00 *мг-экв/г*. Эти значения хорошо согласуются с теоретическими, вычисленными из аналитич. данных о составе полимеров, и соответствуют 96—100%-ному ПЧО. Для сравнения ПЧО производилось действием диметилсульфата. В этом случае достигалось ⩽52% теоретически возможного ПЧО. При дополнительной обработке CH_3J ПЧО могло быть увеличено до 88%. В. Анохин

См. также: Адсорбция 70140, 70170, 70210, 70212, 71077, 71078, 71416, 71481. Поверхност. натяжение, смачивание 71487, 72124. Хроматография 70466, 70490

70494, 70534, 70711. Ионный обмен 70306, 70495, 70496, 70605, 71080, 71081. Электрофорез 70533; 27007Бх, 27010Бх

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

70274. **Физико-химические свойства поли-L-пролина высокого молекулярного веса. Блаут, Фасман** (The physical-chemical properties of high molecular weight poly-L-proline Blout. E. R., Fasman G. D.), Recent Advances in Gelatin and Glue Res. London-New York-Paris-Los Angeles, Pergamon Press, 1958, 122—130 (англ.)

Поли-L-пролин с мол. в. *M* 50 000—90 000, сравнимыми с *M* белков, получен посредством инициированной метоксидом Na полимеризации ангидрида L-пролин-N-карбоновой к-ты в ацетонитриле. Этот полипептид существует в двух формах, обозначенных **I** и **II** и различающихся по ИК-спектрам и оптич. вращению. При обработке органич. к-тами, 2-хлорэтанолом или водн. р-рами мочевины **I** переходит в **II**, но осуществить обратный переход не удается. На том основании, что приведенная вязкость **II** на 40% больше, чем у **I**, и что в **I** и **II** наблюдается перпендикулярный ИК-дихроизм C=O-группы, делается заключение, что **I** → **II**-переход представляет собой удлинение молекулярной конфигурации, связанное, возможно, с превращением цис-имидных групп в *транс*-имидные. С. Френкель

70275. **Методы вискозиметрии. 1—3. Кавата,** Кэйрё канри, J. Instrum. Control Assoc., Japan, 1957, 6, № 8, 21—23; № 9, 20—23; № 11, 29—32 (японск.)

70276. **Рассеяние света растворами хлорида цетилпиридиния. Анаккер** (Light scattering by cetylpyridinium chloride solutions. Anacker E. W.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 41—45 (англ.)

Смеси хлорида цетилпиридиния (**I**), NaCl и воды исследовались методом рассеяния света. Полученные результаты интерпретируются на основе последних теорий (РЖХим, 1956, 57735, 77803). Определенные таким образом мицеллярные веса *M* отличаются на $\leqslant 6\%$ от рассчитанных с помощью более старых процедур, игнорирующих заряд мицелл. При малых конц-иях NaCl (c_{NaCl}) *M* быстро возрастает с ростом c_{NaCl}. При $c_{NaCl} \sim 0{,}3$ н. скорость возрастания *M* резко падает, и при больших c_{NaCl} *M* стремится к постоянной величине 46 000. Интенсивность рассеяния при конц-иях **I** (c_I) > c (крит.) (зависящей от c_{NaCl}) возрастает с c_I линейно. Продолжение линейной части кривой рассеяния пересекается с осью абсцисс в точке $c'_I < c$ (крит.). Строго говоря, крит. конц-ией должна была бы быть c'_I, а не c (крит.), где интенсивность рассеяния возрастает от нуля резким скачком. Очевидно область от c'_I до c (крит.) соответствует пересыщ. молекулярнодисперсному р-ру **I**. Предельное значение *M* хорошо согласуется с представлением о сферич. форме мицелл. С. Френкель

70277. **Константы Флори для поли-4-винилпиридина в этаноле. Берковиц, Ямин, Фьюосс** (The Flory constants for poly-4-vinylpyridine in ethanol. Berkowitz Joan B., Yamin Michael, Fuoss Raymond M.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 69—82 (англ.; рез. франц., нем.)

Винилпиридин полимеризован в суспензии с динитрилом азоизомасляной к-ты в качестве инициатора. Полимер разбит на фракции осаждением толуолом из метанольного р-ра, и характеристич. вязкости [η] четырех фракций определены в абс. этаноле при 25, 50 и 70°. Рассеянием света (по Цимму) определены мол. веса *M*, диаметры мол. клубков и вириальные коэф. для 8 фракций. При малых конц-иях было необходимо добавлять NH_3 для подавления ионизации, обусловленной кислотными примесями. Добавка воды (осадителя) понижает 2-й вириальный коэф. A_2. Для двух фракций *M* и A_2 определены из измерений осмотич. давления. В абс. этаноле $[\eta] = 2{,}5 \cdot 10^{-4}\ M^{0{,}68}$ (в диапазоне $0{,}102 \leqslant 10^{-6}\ M \leqslant 1{,}85$). A_2 по данным светорассеяния равно $(4{,}2 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-4}$, независимо от *M* и в согласии с осмотич. данными. Константа Флори Φ (в ф-ле $\Phi = [\eta]M/R^{3/2}$, где *R* — радиус вращения клубка) равна $(2{,}1 \pm 0{,}3) \cdot 10^{21}$ в согласии с другими работами. Экстраполяция [η] к Θ-точке дает $\Theta \approx -50°$. Показано, что поливинилпиридин в р-ре медленно деградирует. Резюме авторов

70278. **Поведение ионов красителей в растворах детергентов. III. Исследование взаимодействия красителей с детергентами при помощи комплекса краситель-детергент. Кондо** (Kondo Tamotsu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 1093—1096 (японск.)

Часть II см. РЖХим, 1958, 17286.

70279. **Проникновение растворов детергентов в фильтровальную бумагу. Накасима, Накао** (Nakasima Kyozo, Nakao Kazumune), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 594—597 (японск.)

70280. **Исследование степени дисперсности сапропелей при помощи седиментометра и электронного микроскопа. Воларович М. П., Тропин В. П.,** Коллоидн. ж., 1958, 20, № 1, 13—19 (рез. англ.)

Для получения полной кривой распределения частиц сапропелей (**I**) по размерам применен метод, ранее разработанный для торфов (РЖХим, 1957, 69644). Наблюдения проведены для грубодедритового, тонкодедритового и известкового **I**. Получена зависимость истинной плотности оседающих частиц от их эффективного радиуса. Плотность взвешенных в воде частиц **I** доходит до ~ 1 *г/см³* при плотности сухого в-ва ~ 2 *г/см³*. Частицы **I** характеризуются многовершинным распределением по размерам. Уд. поверхность всех фракций **I** лежит в пределах 8000—14 000 *см²/г*. При промораживании коагуляцией охватывается широкий диапазон фракций от сотых долей до 40 μ. Согласно электронномикроскопич. данным в **I** преобладают частицы округлой и овальной формы. С. Янковский

70281. **Определение тиксотропии суспензий бентонитовых глин. Разгай** (O mjerenju i dimenzioniranju tiksotropnosti suspenzija bentonitnih glina. Rozgaj Stanko), Tehn. pregl., 1957, 9, № 2, 47—54 (сербохорв.; рез. англ., нем., франц., итал.)

Для определения тиксотропии (ТТ) монтмориллонита использован прибор, напоминающий вискозиметр Стормера, в котором вместо сопротивления вращению цилиндра, помещенного в объеме исследуемой системы, измерялось сопротивление вращению металлич. пластинки. При этом ТТ выражалась в *г* на единицу площади пластинки. Приводятся данные по ТТ четырех проб югославских глин и влиянию добавок Na_2CO_3 на ТТ. У. Андрес

70282. **Зарядка аэрозолей за счет диффузии ионов. Ганн** (Electrification of aerosols by ionic diffusion. Gunn Ross), Amer. J. Phys., 1957, 25, № 8, 542—546 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 3612; 46628.

70283. **О роли электрических зарядов при коагуляции капель тумана. Махоткин Л. Г., Соловьев В. А.,** Тр. Гл. геофиз. обсерв., 1958, вып. 73, 116—122

Помимо общего изложения вопроса предложен

упрощенный метод расчета коэф. захвата капель при гравитационной коагуляции туманов, в которых все или часть капель заряжена. Метод применен к решению ряда конкретных задач. Библ. 16 назв. Н. Фукс

70284 Д. Скрытая коагуляция эмульсий. Таккинг Л. Р. Автореф. дисс. канд. хим. н., Одесск. ун-т, Одесса, 1958

См. также раздел *Химия высокомолекулярных веществ* **и рефераты:** Коллоиды 71968. Эмульсии 70185. Аэрозоли 70723. Суспензии 71023

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

70285. Химия редкоземельных элементов. Ниими, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 3, 41—44 (японск.)

Обзорная статья. А. Н.

70286. Отделение стомиллиграммовых количеств америция-241 от большого количества примесей. Вейгель (Die Isolierung von Americium 241 in Mengen von 100 mg aus großen Mengen von Verunreinigungen. Weigel Fritz), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 294, № 5-6, 294—318 (нем.)

Если исходный препарат содержит фториды редкоземельных элементов (РЗЭ) и актинидов, то разделение начинают с их растворения в р-ре $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 10 *M* NaOH. Этим же способом пользуются и в том случае, когда осуществляют фторидное осаждение актинидов и РЗЭ для их отделения от других элементов, не образующих нерастворимые фториды. Если присутствуют органич. в-ва, их удаляют действием конц. H_2SO_4 с добавками HNO_3 или H_2O_2. Из полученного р-ра Am осаждают с гидроокисями Al, Ce, Cr, Fe, La, Np, Pu, Th, Yb, Y и Zr, а также метакремневой к-той действием NH_3. Кремневую к-ту удаляют вместе с Al и Cr действием NaOH в присутствии H_2O_2. Затем отделяют РЗЭ и трансплутониевые элементы (ТПЭ) от Ce(4+), Np(4+), Pu(4+), Th(4+) и Zr(4+), которые осаждаются из слабокислых р-ров в виде перекисных соединений при действии H_2O_2. Для отделения РЗЭ от ТПЭ можно также использовать ионообменный метод, основанный на поглощении хлоридных комплексов указанных 4-валентных элементов и Fe(3+) колонкой с анионитом дауэкс А-1. РЗЭ и ТПЭ, не образующие устойчивых хлоридных комплексов, в колонке не задерживаются. Метод отделения Am от РЗЭ выбирают с учетом соотношения кол-в La и Am в смеси. При малом содержании Am и значительно превосходящем кол-ве La пользуются методом экстракции Am из водн. р-ра с pH 3,7 бензольным р-ром теноилтрифторацетона (I). 10-кратной экстракцией р-ром I удается перевести в органич. слой 90% Am. Ввиду малой растворимости внутрикомплексного соединения Am с I для отделения Am от La более целесообразно пользоваться ионообменным методом. В этом случае смесь хлоридов La и Am упаривают почти досуха, растворяют в 12,5 *M* LiCl и р-р пропускают через колонку со смолой дауэкс А-1, приведенной в равновесие с 12,5 *M* LiCl. Из смеси сорбируется только Am, который после промывания колонки 12,5 *M* LiCl элюируют разб. р-ром HCl. Для удаления еще оставшейся небольшой примеси La элюат выпаривают почти досуха, остаток растворяют в воде, р-р вводят в колонку со смолой дауэкс-50 и элюируют Am смесью 80% воды + 20% абс. спирта, насыщенной на холоду HCl-газом. Из элюата Am осаждают в виде гидроокиси пропусканием газообразного NH_3 и осадок растворяют в спектральночистой HCl. Если Am и La присутствуют в соизмеримых кол-вах, то однократное пропускание р-ра через колонку с катионитом с последующим элюированием водно-спирт. р-ром HCl обеспечивает получение почти чистого Am. Метод колоночной фильтрации через колонку с катионитом наиболее пригоден для очистки больших кол-в Am от небольших примесей La. С применением описанной методики получено 104 *мг* Am^{241} в почти спектральночистом состоянии. Р-ры $AmCl_3$ окрашены в нежно-розовый, а при большей конц-ии в красновато-желтый цвет. Р-ры Am(3+) имеют спектр поглощения, состоящий из дискретных линий; особенно интенсивная полоса поглощения имеется в зеленой области. Компактные соли Am в темноте обнаруживают слабую оранжено-розовую люминесценцию. Н. Полянский

70287. Новый количественный метод осаждения тория и редкоземельных элементов из гомогенных растворов и использование этого метода для экстракции некоторых элементов из руд. Хагивара (Hagiwara Zenzi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 12, 1378—1383 (японск.)

70288. Метод получения молекулярного соединения натрия со стиролом. Хирата, Кувара (Hirata Kozo, Kuwara Keiji), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1421 (японск.)

70289. Окись бериллия высокой чистоты. Ван Мин-су, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 11, 496—498 (кит.)

70290 V. Образование $Ca(O_2)_2$ облучением $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ ультрафиолетовыми лучами. Вольнов И. И., Чамова В. Н., Шатунина А. Н., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1095—1097

При облучении $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ УФ-лучами получены перекисные препараты кальция, окрашенные в лимонно-желтый цвет и содержащие, наряду с CaO_2, ~ 7 вес.% $Ca(O_2)_2$. Препараты неоднородны, причем $Ca(O_2)_2$ малоустойчива. Часть IV см. РЖХим, 1958, 24422. Резюме авторов

70291. VI. Влияние поверхности на процесс образования $Ca(O_2)_2$ из $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$. Вольнов И. И., Чамова В. Н., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1098—1099

Вакуум-сушкой $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ при 50° и 10 *мм* рт. ст. в течение 100 мин. в условиях, когда навеска дипероксигидрата в 1 *г* распределена на площади 900 *см²*, впервые получены перекисные препараты кальция, содержащие наряду с CaO_2, $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ ~ 40 вес.% $Ca(O_2)_2$. Полученные данные можно рассматривать как подтверждение предложенного ранее ур-ния р-ции образования супероксидов из пероксигидратов (Казарновский И. А., Нейдинг А. Б., Докл. АН СССР, 1952, 86, № 4, 717). Резюме авторов

70292. Приготовление моносульфида церия. Самсонов Г. В., Попова Н. М., Тихомирова Л. И., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 2, 153—157

Для получения CeS использован описанный ранее метод (Eastman E. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2248), видоизмененный путем замены трехстадийного процесса одностадийной р-цией $CeO_2 + 2C + H_2S = CeS + H_2 + 2CO$. С увеличением содержания сажи в смеси $CeO_2 + C$, нагревавшейся при 1050°, возрастает

общее содержание S в продукте р-ции, но сумма S (общ.) + Се остается постоянной (90—92%). Остальные 8—10% авторы относят за счет O, не удаляющегося в процессе восстановления, и остатка C. Продукт аналогичного состава образуется и при сульфидизации CeO_2 в отсутствие сажи, что свидетельствует о способности диссоциированного сероводорода восстанавливать CeO_2. Судя по величине изменения свободной энергии р-ций, S является даже более активным восстановителем CeO_2, чем C. Полученные продукты сульфидизации имеют простую куб. решетку; найденное значение параметра *a* (5,74±0,15 A) удовлетворительно согласуется с литературными данными (5,786±0,002 A). На этом основании авторы рассматривают продукты сульфидизации как смеси CeS с CeO_2 (или низшими окислами Ce) и сажей. Для получения сульфида, отвечающего по составу CeS, предложен метод сульфидизации, основанный на нагревании при 1050° смесей $CeO_2 + S$ в атмосфере H_2S. В этом случае содержание S в продукте р-ции до определенного предела увеличивается с повышением атомного содержания S в шихте. При отношении $S:CeO_2$ в исходной смеси, равном 2,25, получен продукт, точно отвечающий составу CeS и характеризующийся параметром *a* 5,76 A. Дальнейшее повышение содержания S в шихте ухудшает состав продукта сульфидизации.

Н. Полянский

70293. Получение TiO_2 гидролизом $TiCl_4$. Фунаки, Саэки (Funaki Köemon, Saheki Yuzo), Котё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1291—1295 (японск.)

70294. Свойства TiO_2, полученной гидролизом $TiCl_4$. Фунаки, Саэки (Funaki Koemon, Saheki Yuzo), Котё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 11, 1295—1297 (японск.)

70295. Электронномикроскопическое исследование TiO_2, полученной гидролизом $TiCl_4$. Фунаки, Саэки (Funáki Koemon, Saheki Yuzo), Котё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1297—1300 (японск.)

70296. Синтез чистого хлористого хромила. Вахрушев А. А., Уч. зап. Удмуртск. гос. пед. ин-та, 1957, вып. 11, 143—149

Для получения CrO_2Cl_2 (I) применяли р-ции между CrO_3 и NaCl или между $K_2Cr_2O_7$ и NaCl в присутствии H_2SO_4 (уд. в. 1,84). Р-ции проводили в реторте; измельченная и высушенная смесь твердых исходных в-в в стехиометрич. кол-вах загружали в реторту и порциями по 20—30 *мл* вводили H_2SO_4. Для ускорения отгонки образующегося I реторту нагревали несильно. Пары I конденсировались в приемнике, охлаждаемом снегом или льдом, а свободный Cl_2 выходил через холодильник. Выход I достигает 90—92% по Cr. Содержание I в продукте 98—99%. Очистка I от примесей производилась 2—3-кратным вымораживанием до —78° и дополнительной перегонкой при нагревании до 120°.

И. Беляков

70297. Подробное исследование двойных солей калия. Ока (Oka Shumpei), Нихон сио таккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, **11**, № 3, 147—149 (японск.)

70298. Боротартраты щелочноземельных металлов. III. Бородитартраты аммония — кальция и аммония — стронция. Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф., Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 5, 1177—1180

Изучены условия образования $2(NH_4)_2O \cdot 3CaO \cdot B_2O_3 \cdot 4C_4H_4O_5 \cdot 10H_2O$ (I) и $2(NH_4)_2O \cdot 3SrO \cdot B_2O_3 \cdot 4C_4H_4O_5 \cdot 10H_2O$ (II). Определены растворимость I и II в воде (I при 15—16° 1,77 *г/л*; II при 19—20° 1,83 *г/л*) и уд. вес при 25° (I 1,55 и II 1,95). Исследовано обезвоживание и удаление NH_3 из I и II при нагревании. При 50° из I и II начинает удаляться H_2O, вся кристаллизационная H_2O уходит при нагревании до 100—120°, и начинает выделяться NH_3. При нагревании до 160° уходит ~1 молекула $(NH_4)_2O$. Остальной NH_3 удаляется при нагревании до 250—260°. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 49816.

В. Штерн

70299. Различные трикальцийфосфаты, содержащие другие компоненты. Андо (Ando Jumpei), Котё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 5, 539—541 (японск.)

70300. О получении продуктов присоединения безводных хлорида и бромида скандия со спиртами. Петру, Гаек, Йошт (Über die Darstellung von Additionsverbindungen des wasserfreien Scandiumchlorids und Scandiumbromids mit Alkoholen. Petrů F., Hájek B., Jošt F.), Croat. chem. acta, 1957, **29**, № 3-4, 457—460 (нем.; рез. сербо-хорв.)

При действии спиртов в парообразном состоянии на безводн. $ScCl_3$ образуются соединения состава $ScCl_3 \cdot nROH$, где $R - CH_3$ (n = 4, 3, 2), C_2H_5 (n = (3,5), 3, 2), *н*-C_3H_7 (n = 3, 2) *н*-C_4H_9 (n = 3, 2), *н*-C_5H_{11} (n = 3, 2), *н*-C_6H_{13} (n = 3, 2), $C_6H_5CH_2$ (n = 3, 2), CH_2CHCH_2 (n = 4, 2), *изо*-C_3H_7 (n = 1), *цикло*-C_6H_{13} (n = 2). $ScBr_3$ реагирует со спиртами с образованием соединений состава $ScBr_3 \cdot nROH$, где $R - CH_3$ (n = 5, 4), C_2H_5 (n = 4, 3). Низшие продукты присоединения получаются путем изотермич. разложения высших ступеней.

И. Беляков

70301. Новый метод получения дигалогенидов галлия и некоторые данные об их свойствах. Карлстон, Гризуолд, Клейнберг (A new method for the preparation of gallium dihalides and some observations on their properties. Carlston Richard C., Griswold Ernest, Kleinberg Jacob), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1532—1534 (англ.)

Дигалогениды Ga получают нагреванием смеси эквивалентных кол-в металлич. Ga с Hg_2Cl_2 (при 100—175°), $HgBr_2$ (140—160°) и HgJ_2 (~200°). Смесь помещают в ампулы из стекла пирекс, вытесняют воздух очищенным от O_2 азотом, заплавляют ампулы и нагревают при указанных т-рах в течение 2—3 час. В этих условиях дигалогениды получаются с колич. выходом. $GaCl_2$ плавится с образованием бесцветного расплава при 175—176°. $GaBr_2$ существует в двух кристаллич. формах, плавящихся соответственно при 153 и 165°. Желтый GaJ_2 образует расплав темно-красного цвета. H_2S осаждает из р-ров $GaCl_2$ в бензоле осадок переменного состава, содержащий ионы Ga^+, S^{2-} и Cl^-. В большинстве опытов отношение содержания Ga в р-ре и в осадке приближается к вычисленному для ф-лы $Ga(GaCl_4)$. Входящий в состав комплексного аниона Ga (3+) сероводородом не осаждается и остается в р-ре в виде $GaCl_3$. При охлаждении бензольного р-ра $GaCl_2$ и $GaBr_2$ выделяются белые твердые продукты присоединения состава $Ga_2Cl_4 \cdot C_6H_6$ и $Ga_2Br_4 \cdot C_6H_6$.

Н. Полянский

70302. Соли трифенилфосфония. Шелдон, Тайри (Triphenylphosphonium salts. Sheldon John C., Tyree S. Y., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2117—2120 (англ.)

Описан синтез ряда солей трифенилфосфония, содержащих катион $[(C_6H_5)_3PH]^+$ или RH^+. Хлорид не может быть выделен из водн. р-ров; при пропускании HCl через р-р $(C_6H_5)_3P$(R) в эфире выделяется кристаллизующаяся при размешивании маслянистая взвесь $[RHCl]_3 \cdot HCl$ (I), т. пл. 70—73°; давление пара HCl над I между 0° и 70° не вполне воспроизводимо и описывается ур-нием $\lg p(мм) = 9{,}66 - 2520/T$. Охлаждением р-ра R в конц. горячей HJ выделены кристаллы [RH]J (II), медленно разлагающиеся при 100°, т. пл. 217°; II образуется и при прибавлении конц. HJ к р-ру R в конц. HCl. При введении 70%-ной $HClO_4$ в р-р R в конц. HCl выделяются кристаллы $[RH]ClO_4$, т. пл.

165—167°, медленно разлагающиеся при 100°. [RH]SbCl$_4$, т. пл. 115—135°, [RH]FeCl$_4$, т. пл. 104°, и [RH]$_2$SnCl$_6$, т. пл. 200—230°, выделяются при насыщении эквимолярного р-ра R и хлорида металла в абс. спирте сухим HCl-газом. Смешением спирт. р-ра R и р-ра бромида металла в конц. HBr получены [RH]FeBr$_4$, т. пл. 105—106°, и [RH]$_2$SnBr$_6$, т. пл. 170—240°. Соли нерастворимы в неполярных р-рителях, заметно диссоциируют при растворении в полярных органич. р-рителях. Измерены УФ- и ИК-спектры солей RH+, а также R, RO и R$_2$HgCl$_2$; для солей [RH]+ характерны интенсивная полоса 1120—1118 *см*$^{-1}$ и 2 полосы средней интенсивности между 940 и 870 *см*$^{-1}$, положение которых зависит от природы аниона. Полоса $\sim$ 720 *см*$^{-1}$ является общей для всех соединений R, в которых атом P является донором. И. Рысс

70303. Оксихиноляты ниобия и тантала. Шиманский, Арчибалд (Niobium and tantalum 8-quinolinolates. Szymanski Herman A., Archibald John H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1811—1812 (англ.)

Описаны методы получения оксихинолятов Nb и Ta, позволяющие избежать загрязнения продуктов основными солями. Выделены соединения, состав которых отвечает ф-лам NbO(C$_9$H$_6$ON)$_3$ (I) и Ta(C$_9$H$_6$ON)$_5$·5HCl (II). Для получения I металлич. Nb сплавляли с KHSO$_4$, плав растворяли в 10%-ной H$_2$SO$_4$ с добавкой H$_2$C$_2$O$_4$, к р-ру прибавляли оксихинолин (III), предварительно растворенный в 12%-ной CH$_3$COOH. Желтый кристаллич. осадок I выделяли из полученного р-ра после нейтр-ции аммиаком. По этой методике авторам не удалось получить аналогичное соединение [TaO(C$_9$H$_6$ON)$_3$] из чистого металлич. Ta. Однако это соединение, по-видимому, образуется в смеси с I, если исходным материалом служит смесь металлич. Nb и Ta. Оранжево-желтый осадок II выделялся при добавлении к бензольному р-ру TaCl$_5$ небольшого избытка бензольного р-ра III. При смешении бензольных р-ров NbCl$_5$ и III выделялись кристаллы весьма нестойкого соединения Nb, которое не удалось проанализировать. Это соединение, по мнению авторов, имеет строение, аналогичное II. В. Шмидт

70304. Кислотоустойчивость некоторых силицидов молибдена. Косолапова Т. Я., Котляр Е. Е., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1241—1244

Изучено действие к-т и смесей к-т на MoSi$_2$, Mo$_3$Si$_2$ и Mo$_4$CSi$_3$. Полученные данные могут служить основой для дальнейшего исследования при изыскании хим. способа фазового анализа системы Mo — Si и сплавов на основе силицида Mo. Резюме авторов

70305. О молибдатах железа. Козманов Ю. Д., Угольникова Т. А., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1267

Описано получение молибдатов железа: α-FeMoO$_4$, т. пл. > 1100°, получен спеканием смеси порошков FeO и MoO$_3$ (1 : 1) в вакууме и в токе Ar при 700°; β-Fe$_2$MoO$_4$, получен спеканием FeO и MoO$_2$ (2 : 1) в токе Ar при т-ре ⩾ 950°; γ-Fe$_2$(MoO$_4$)$_3$, получен спеканием Fe$_2$O$_3$ и MoO$_3$ при т-ре ⩾ 700° и большой конц-ии паров MoO$_3$ в окружающей атмосфере. В. Штерн

70306. Исследования растворов теллуратов методом ионного обмена. Эверест, Попил (Ion-exchange studies of solutions of tellurates. Everest D. A., Popiel W. J.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, № 2, 153—158 (англ.)

В развитие предыдущих работ (РЖХим, 1957, 74101) метод ионообменной сорбции на анионите амберлит IRA-400 — Cl применен к исследованию состава полимерных анионов в р-рах теллуровой к-ты при конц-иях 1,0—0,07 *г-атом* Te в 1 *л* и при разных значениях pH для детального изучения процессов, происходящих в р-ре по общей схеме: $n\mathrm{TeO_4}^{2-} + 2m\mathrm{H}^+ \rightleftarrows [\mathrm{Te}_n\mathrm{O}_{4n-m}]^{(2n-2m)-} + m\mathrm{H_2O}$. Найдено, что при разбавлении р-ра, так же как при повышении pH, происходит деконденсация с постепенным сдвигом от тетра- к три- и, наконец, к дителлуратам. Соли щел. металлов являются производными гипотетич. полителлуровых к-т H$_2$Te$_4$O$_{13}$, H$_2$Te$_3$O$_{10}$ и H$_2$Te$_2$O$_7$. Авторы оспаривают прежние выводы (РЖХим, 1956, 61144) о преобладающем содержании в р-ре формы (HTeO$_4$)$_4$. Неконденсированные анионы, преобладающие при pH > 8,5, имеют состав H$_5$TeO$_6^-$ и H$_4$TeO$_6^{2-}$. Результаты, полученные методом ионного обмена, подтверждаются исследованиями УФ-спектров поглощения. В. Анохин

70307. Получение и исследование свойств некоторых карбонатных соединений шестивалентного плутония. Драбкина Л. Е., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1109—1110

Выделен в твердом виде плутонилкарбонат аммония и установлена его ф-ла (NH$_4$)$_4$[PuO$_2$(CO$_3$)$_3$]. Установлено, что при его разложении (120—130°) получается монокарбонат PuO$_2$CO$_3$. Резюме автора

70308. Хлорная кислота и ее производные. V. Свойства хлорной кислоты и способы ее получения. Зиновьев А. А., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1205—1209

Описаны способы получения и свойства водн. и безводн. HClO$_4$. Приведены условия получения безводн. HClO$_4$ обезвоживанием водн. HClO$_4$ при помощи олеума или P$_2$O$_5$ с последующей отгонкой HClO$_4$ из смеси; описан прибор для непрерывной отгонки в лабор. условиях безводн. HClO$_4$ из смеси HClO$_4$ и H$_2$SO$_4$, применяемой для обезвоживания водн. HClO$_4$, с выходом HClO$_4$ до 75% от HClO$_4$ в смеси. Во избежание разложения безводн. HClO$_4$ следует хранить при т-ре сухого льда в толстостенной стеклянной посуде. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 28177. Ю. Харитонов

70309. Изучение внутрикомплексных соединений металлов. II. 10-оксибензо-*h*-хинолин. III. Внутрикомплексные соединения металлов с 10-оксибензо-*h*-хинолином. Йосино (Yoshino Tamotsu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 108—113 (японск.)

70310. Исследование производных тетрапиридино-тетраазопорфина. 1. Комплексы меди, никеля, кобальта, железа и хрома с тетра-2,3-пиридинопорфиразином. Фукада (Fukada Naomi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1348—1351 (японск.)

70311. Определение констант образования координационных соединений методом конкурирующих реакций, основанным на потенциометрическом измерении. Сообщение I. Комплексы иона Ag+ с 2,2′-дипиридилом. Сообщение II. Комплексы иона кадмия с 2,2′-дипиридилом. Кабани, Скрокко (Determinatione delle costanti di formazione di composti di coordinazione mediante un metodo competitivo basato su misure potenziometriche. Nota I. Complessi dello ione Ag+ con il 2-2′dipiridile. Nota II. Complessi dello ione cadmio con il 2-2′dipiridile. Cabani Sergio, Scrocco Eolo), Ann. chimica, 1958, 48, № 1, 85—98; 99—110 (англ.)

I. Предложен метод определения констант устойчивости (*K*) комплексов, основанный на конкурирующих р-циях между испытуемым ионом и другим ионом, образующим с тем же лигандом комплексы с известными *K*. Для применения этого метода к комплексам металлов с 2,2′-дипиридилом (Dipy) определены значения lg *K* принимаемых в качестве стандартных комплексов Ag+ с Dipy 3,70 ± 0,01 для AgDipy (Ag + Dipy ⇄ AgDipy) и 3,52 ± 0,015 для Ag(Dipy)$_2$(AgDipy + Dipy ⇄ Ag(Dipy)$_2$). Определения в водн. р-рах спирта и диоксана проводились потенциометрич. методом с применением концентрационных

цепи для измерения конц-ии свободного Ag^+, а в водн. р-рах методом Бьеррума. Величины K комплексов Ag^+ с Dipy почти не зависят от характера р-рителя. Определены значения ΔF^0 (*кал/моль*), ΔH^0 (*кал/моль*) и ΔS^0 (энтр. ед.) образования при 25° AgDipy (—5048 ± ±14, —7654 ± 500 и —8,74 ± 1,7) и $Ag(Dipy)_2$ (—4802 ± 19, —4086 ± 800 и +2,40 ± 2,7).

II. Описанным выше методом определены при 25° значения $\lg K$ комплексов Cd^{2+} с Dipy в 50%-ном водн. спирте: 3,99 ± 0,02 для CdDipy, 3,05 ± 0,02 для $Cd(Dipy)_2$ и 2,10 ± 0,02 для $Cd(Dipy)_3$. Полученные данные подтверждены прямым потенциометрич. методом с использованием концентрационной цепи и амальгамы Cd в качестве электродов. Потенциометрич. методом и методом Бьеррума установлено, что $\lg K$ изученных комплексов линейно увеличиваются при уменьшении содержания спирта в р-ре. На основе результатов потенциометрич. измерений при 20—40° определены значения ΔF^0 (*кал/моль*), ΔH^0 (*кал/моль*) и ΔS^0 (энтр. ед.) образования в 50%-ном водн. спирте CdDipy (—5444 ± 27, —5857 ± 240 и —1,4 ± 0,9), $Cd(Dipy)_2$ (—4161 ± 27, —4204 ± 67 и —0,1 ± 0,3) и $Cd(Dipy)_3$ (—2865 ± 27, —2722 ± 174 и 0,5 ± 0,7). В водн. р-ре при 25° значения $\lg K$, ΔF^0 ΔH^0 и ΔS^0 равны: CdDipy 4,28 ± 0,03; —5839 ± 41; —5080 ± 294 и 2,54 ± 1,1; $Cd(Dipy)_2$ 3,51 ± 0,03; —4789 ± 41; —3791 ± 668 и 3,34 ± 2,4; $Cd(Dipy)_3$ 2,69 ± 0,03; —3670 ± 41; —3070 ± 307 и 7,89 ± 2,7. Б. Каплан

70312. **Спектрофотометрическое определение отношения 3-оксифенилтиомочевины к Ag, Hg и Cu во внутрикомплексных соединениях. Ходзё** (Hojo Nobumasa), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 9, 1177—1178 (японск.)

70313. **Состав внутрикомплексных соединений двухвалентной меди с *о*-крезотатом. Колориметрическое исследование. Трипатхи, Пракаш** (Composition of cupric *o*-cresotate chelates: a colorimetric study. Tripathi S. C., Prakash Satya), J. Indian Chem. Soc., 1958, **35**, № 2, 139—143 (англ.)

При смешении р-ров $CuSO_4$ с $C_7H_6COONa(OH)$ (I) в отношении 1 : 1 образуется зеленый комплекс, интенсивность окраски которого возрастает с повышением pH и максимальна при pH 5,2. Результаты определения состава комплекса при pH 5,2 и 5,0 указывают на образование комплекса с отношением r Cu^{2+} к *о*-крезотату, равным 1 : 1. При смешении $CuSO_4$ с I в отношениях 1 : 2 и 1 : 3 колориметрически установлен максимум при pH 5,7 и методом непрерывных изменений установлено образование при pH 5,7 комплекса с r, равным 1 : 2. Между pH 5,7 и 5,2 существует смесь обоих комплексов. Резюме авторов

70314. **О поведении рибофлавина и структурно родственных соединений по отношению к ионам металлов. Хеммерих, Фаллаб** (Zum Verhalten des Riboflavins und strukturverwandter Verbindungen gegenüber Metallionen. Hemmerich P., Fallab S.), Helv. chim. acta, 1958, **41**, № 2, 498—513 (нем.; рез. англ.)

Исследована способность рибофлавина (I) к образованию внутрикомплексных соединений. Сопоставление реакционной способности I по отношению к Cu(2+) в р-ре с реакционной способностью ряда модельных в-в различных типов и анализ образующихся нерастворимых комплексов привели к заключению, что I образует только очень нестойкие комплексы со значениями $\lg K_1 < 4$. Обсужден вероятный механизм комплексообразования. Резюме авторов

70315. **Внутрикомплексные соединения металлов с пиколиновым альдегидом. Хеммерих, Фаллаб, Эрленмейер** (Metallchelate des Picolinaldehyds. Hemmerich P., Fallab S., Erlenmeyer H.), Experientia, 1958, **14**, № 2, 56—57 (нем.; рез. англ.)

Методом потенциометрич. титрования с измерением pH установлено комплексообразование Cu(2+) с пиколиновым альдегидом (R). Выделено твердое кристаллич. соединение состава $CuR_2(OH)_2$. Аналогичные комплексы образуют сложные эфиры пиколиновой к-ты. И. Беляков

70316. **Биуретовая реакция в химии комплексных соединений. IV. Спектры поглощения и устойчивость внутрикомплексных соединений меди и никеля с некоторыми биуретоподобными веществами. Като, Комуро, Сонэ** (Kato Michinobu, Komuro Yasuyuki, Sone Kozo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 6, 896—902 (японск.)

Изучены спектры поглощения и устойчивость в щел. р-рах 12 комплексов Cu и Ni с дициандиамином, бигуанидином и их производными. Подобие спектров поглощения показывает, что центральный атом металла в этих комплексах связан с 4 атомами N гибридными dsp^2-связями. Устойчивость зависит от электронной конфигурации лигандов. Спектры поглощения и устойчивость комплексов с 4-сульфонилбигуанидином очень сходны со спектрами поглощения и устойчивостью соответствующих комплексов с протеинами. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 35677.

Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 21, 16186. М. К.

70317. **Фенил-α-пиридилкетоксим как внутрикомплексообразующий агент. Сен** (Phenyl α-pyridyl ketoxime as a chelating agent. Sen B.), Chemistry and Industry, 1958, № 19, 562 (англ.)

Получен фенил-α-пиридилкетоксим (I) — белое кристаллич. в-во, т. пл. 163°, нерастворимое в воде и растворимое в этаноле и смеси этанола с водой, и изучено комплексообразование I с ионами металлов; с Co^{2+} и Cu^{2+} образуются зеленые осадки, растворимые в $CHCl_3$ и CCl_4, с Fe^{2+}, Au^{3+} и Ru^{3+} образуются окрашенные комплексы, растворимые в водн. средах, с Pt(2+) и UO_2^{2+} получены желтые комплексы, не экстрагируемые органич. р-рителями. Получен также комплекс Pb(2+) с I. В. Штерн

70318. **Ортофосфаты кальция. I. Твердые ортофосфаты кальция. II. Комплексообразование в растворах, содержащих ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-}. Бьеррум** (Calciumorthophosphate. I. Die festen Calciumorthophosphate. II. Komplexbildung in Lösungen von Calcium- und Phosphat-Ionen. Bjerrum Niels.) Mat.-fys. medd. Kgl. danske vid. selskab, 1958, **31**, № 7, 79, S., ill. (нем.)

Целью работы является разработка способов получения и изучение некоторых свойств твердых ортофосфатов Ca. Безводн. $CaHPO_4$ получают взаимодействием р-ров Na_2HPO_4, NaH_2PO_4 и $CaCl_2$ при кипении с последующим высушиванием выпавших кристаллов при 100° в течение 24 час. Полученные кристаллы еще удерживают 0,1 моля воды на 1 моль соли. Если осаждение выполняют на холоду с использованием для р-ции $CaCl_2$, Na_2HPO_4 и KH_2PO_4, то выпадает аморфный осадок, при непродолжительном стоянии переходящий в монокл. кристаллы $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. При взаимодействии $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ с 0,001 M или более разб. р-рами однозамещ. фосфата Ca при 37° по истечении длительного времени выпадает осадок, состав которого после высушивания на воздухе отвечает ф-ле $HCa_4(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$. Ряд фосфатов получен медленным добавлением р-ра фосфата Na к соли Ca при 100° с одновременным приливанием р-ра HCl или NaOH для достижения определенного (и постоянного во время осаждения) значения pH. Одним из членов этого ряда является трехзамещ. фосфат Ca, который,

по мнению автора, нельзя рассматривать как индивидуальное хим. соединение. Таким соединением автор считает оксиапатит состава $Ca_5(PO_4)_3OH$, осаждаемый при pH 8,5—9,5. Дебаеграммы этих соединений с апатита сходны между собой. По мнению автора, все они имеют кристаллич. решетку оксиапатита. Изменение степени нейтр-ции H_3PO_4 автор связывает с присоединением протонов к гидроксил- и фосфат-ионам решетки при одновременном удалении ионов Ca, замещаемых молекулами воды. Это замещение может иметь место как внутри кристаллич. решетки, так и на поверхности кристаллов. Для суждения о комплексообразовании между ионами Ca^{2+} и PO_4^{3-} выполнены измерения pH р-ров, полученных смешением определенных объемов 0,00917 *M* $Ca(OH)_2$ и 0,0096 *M* H_3PO_4. Степень связывания ионов в комплекс незначительна. В исследованных р-рах она варьирует в пределах 0,8—5,1%, если единственным образующимся комплексом является монофосфат. Если же допустить, что в р-рах образуется только дифосфат, возможными формами которого являются ионы $[Ca(HPO_4)_2]^{2-}$, $[Ca(HPO_4)PO_4]^{3-}$ и $[Ca(PO_4)_2]^{4-}$, то в комплекс должно быть связано 0,9—7,1% Ca. По-видимому, ни одно из этих предположений точно не выполняется, так как расчет констант образования по результатам измерения pH не дает постоянных значений этих величин. Н. Полянский

70319. Исследование состава ферроцианида таллия физико-химическими методами. Гоур, Гоур, Бхаттачария (Studies on the composition of thallium ferrocyanide by physico-chemical methods. Gour J. N., Gour H. C., Bhattacharya Abani K.), J. Indian Chem. Soc., 1958, 35, № 2, 144—146 (англ.)

Состав ферроцианида Tl исследован кондуктометрич. и потенциометрич. методами и методом термометрич. титрования при различных конц-иях $K_4[Fe(CN)_6]$ и $TlNO_3$. Состав комплекса отвечает ф-ле $Tl_4[Fe(CN)_6]\cdot 2H_2O$. Резюме авторов

70320. Изучение комплексов германия с некоторыми α-оксикислотами. Вартапетян (Contribution a l'étude des complexes du germanium et de quelques acides α-alcools. Vartapetian Ophélie), Ann. chimie, 1957, 2, № 11—12, 916—964 (франц.)

В результате взаимодействия GeO_2 с винной к-той (I) в кислой среде образуется $H_4GeC_4O_7$ (II), нацело диссоциирующий в водн. р-ре на катионы H^+ и германийтартрат-анионы. II выделен выпариванием р-ра эквимолярных кол-в I и GeO_2 в виде бесцветных гигроскопичных кристаллов, хорошо растворимых в воде и в спирте. По данным термогравиметрич. анализа II кристаллизуется без воды и начинает разлагаться при 175°. Потенциометрич. и полярографич. методами доказана неустойчивость II в слабощел. р-рах. Разложение II по схеме $[GeO(COO—CHO—CHO—COOH)]^- + OH^- \rightleftarrows GeO_2 + [COO—CHOH—CHOH—COO]^{2-}$ начинается при pH 6 и заканчивается при pH 10. Константа равновесия этой р-ции составляет $1,25\cdot 10^5$. Константа нестойкости II при 18° и ионной силе $\mu = 1$ составляет $(7 \pm 3)\cdot 10^{-6}$. Молочная, миндальная и яблочная к-ты образуют с GeO_2 комплексы менее прочные, константы нестойкости которых при 18° и $\mu = 1$ равны соответственно $0,43 \pm 0,1$; $(9,8 \pm 2,5)\cdot 10^{-2}$ и $0,21 \pm 0,04$. Р-ция комплексообразования с указанными к-тами протекает по ур-нию: $GeO_2 + 2R — CHOH — COOH \rightleftarrows GeO(RCHOHCOO)_2H + H_2O$. В комплексообразовании с Ge(4+) в этом случае участвует только группа =C(OH)COOH. Соединения GeO_2 с миндальной и яблочной к-тами выделены в кристаллич. состоянии. Н. Полянский

70321. О разрядке и перезарядке *трис*-2,2'-дипиридил-ванадо-иона. Херцог (Über die Entladung und Umladung des Tris-2,2'-dipyridyl-vanadin (II)-ions $(VDipy_3)^{++}$. Herzog S.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 294, № 3—4, 155—180 (нем.)

$[V(Dipy)_3]J_2$ (I), где Dipy — 2,2'-дипиридил, выделен в виде черно-зеленых кристаллов, очень быстро окисляющихся на воздухе, при смешении р-ра VSO_4 (II) с р-ром Dipy и KJ в 30%-ном спирте; осадок I был промыт ледяной водой и высушен над $CaCl_2$ и над P_2O_5 в вакууме. I может быть перекристаллизован из абс. спирта, растворим в воде, CH_3OH (III), спирте, ацетоне и пиридине (Py), нерастворим в C_6H_6, эфире, петр. эфире, диоксане и тетрагидрофуране (THF). Из р-ра Dipy и NH_4ClO_4 в 15%-ном III при введении II выпадают фиолетовые кристаллы $[VDipy]_3(ClO_4)_2$ (IV); при более высокой конц-ии III они постепенно превращаются в зеленые иглы другой формы IV. Комплекс IV очень мало растворим в воде, по растворимости в других р-рителях сходен с I; зеленая форма более быстро окисляется. Тщательно высушенный IV детонирует при нагревании. Р-р I в 50%-ном III восстанавливается избытком Mg в анаэробных условиях до фиолетового труднорастворимого $[V(Dipy)_3]$ (V), отделяемого от избытка Mg экстрагированием кипящим бензолом. Комплекс V сублимируется при 250° и 10^{-4} *мм* рт. ст. почти без разложения. V в Py ступенчато титруется р-ром йода до фиолетово-красного $[V(Dipy)_3]J$ (VI) и сине-зеленого I. В р-рах в Py существует равновесие VI $\rightleftarrows$ V + I, сдвигаемое вправо введением воды или бензола. При действии $LiAlH_4$ в THF на I происходит промежуточное выделение V и затем дальнейшее восстановление до черных кристаллов $Li[V(Dipy)_3]\cdot 4THF$ (VII), образующих красно-фиолетовый р-р в THF; VII и его р-ры мгновенно окисляются воздухом. VII диамагнитен; эффективные магнитные моменты I, VI и V равны соответственно $3,7 \pm 0,1$; $2,8 \pm 0,1$ и $1,9 \pm 0,15$ μ_B. Комплексы $[V(Dipy)_3]^{n+}$ обладают значительным сходством с изоэлектронными комплексами хрома $[Cr(Dipy)_3]^{(n+1)+}$, где $n = -1$, 0, 1 или 2; комплексы с $3d^4$-электронами метастабильны. И. Рысс

70322. Система трехвалентный хром — арсенат — вода. IV. О равновесиях агрегации комплекса $[Cr(H_2O)_nHAsO_4]^+$ в водном растворе. Баумгертель (Das System Chrom (III) Arsenat/Wasser. IV. Über die Aggregationsgleichgewichte des Komplexes $[Cr(H_2O)_nHAsO_4]^+$ in wäßriger Lösung. Baumgärtel Eberhart), J. prakt. Chem., 1958, 5, № 5—6, 291—297 (нем.)

Величина pH р-ров $[Cr(H_2O)_nHAsO_4]^+$ (I) при 25° растет в интервале разбавлений $v = 16 — 1024$ *л/моль* от 1,82 до 3,09; степень протолиза I $\rightleftarrows$ $H^+ + CrAsO_4\cdot aq$ (II) растет от 31 до 87%. Отсутствие выделения осадка крайне мало растворимого II (растворимость $< 5\cdot 10^{-5}$ *моль/л*) объяснена наличием процесса конденсации $I + II \rightleftarrows [Cr(H_2O)_nHAsO_4\cdot Cr(H_2O)_nAsO_4]^+$; степень конденсации (γ) при указанных v растет от 1,4 до 7,5. Р-ры с $\gamma > 2$ неустойчивы и постепенно превращаются в золи или выделяют осадок II. В более конц. р-рах I проявляется ассоциация ионов. Общая «степень агрегации» минимальна при $v = 128$. Для обзор свойств системы арсенат Cr(3+) — H^+. Часть III см. РЖХим, 1958, 4088. И. Рысс

70323. Реакция обмена между тиоцианатным комплексом трехвалентного хрома и тиоцианат-ионом. Кигоси, Мурата (Kigoshi Kunihiko, Murata Hisake), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 4, 526—532 (японск.)

70324. Исследование условий образования соединений пирогаллола с молибдатами и вольфраматами. Плшко (Sledovanie podmienok tvorby zlúčenín pyrogalolu s molybdénanmi a volfrámanmi. Plško

Eduard), Chem. zvesti, 1958, **12**, № 2, 95—101 (словацк.; рез. русск., нем.)

Спектрофотометрически определено, что в системе пирогаллол (Pg) — Na_2WO_4 или Na_2MoO_4 (I) присутствуют в водн. р-ре при pH 6—8 окрашенные ионы с отношением 2 Pg : I, а в области pH 3,5 — окрашенные ионы с отношением Pg : I. Константы нестойкости равны для комплекса Mo $2{,}1 \cdot 10^{-6}$, для комплекса W $4{,}8 \cdot 10^{-8}$. Резюме автора

70325. **Радиохимическое изучение ультрамикроколичеств металлорганических комплексов. IV. Диэтилдитиокарбамат и гидроксихинолят полония. Исимори, Татэда** (Isimori Tomitaro, Tateda Akira), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 78—81 (японск.)

Часть III см. РЖХим, 1957, 662.

70326. **Комплексообразование уранил-иона с *о*-крезотиновой кислотой. Потенциометрическое, колориметрическое и кондуктометрическое исследования. Трипатхи, Пракаш** (Complex formation of uranyl ion with *o*-cresotic acid: potentiometric, colorimetric and conductometric study. Tripathi S. C., Prakash Satya), J. Indian Chem. Soc., 1958, 35, № 2, 119—124 (англ.)

Образование красного комплекса с отношением UO_2^{2+} к *о*-крезотату, равным 1 : 1, при pH 4,5 установлено по максимуму на колориметрич. кривой и излому на потенциометрич. и кондуктометрич. кривых и кривых титрования различных смесей $UO_2(NO_3)_2$ и $C_6H_4COONa(OH)$. Резюме авторов

70327. **Внутрикомплексные соединения двухвалентных железа и кобальта с 2,6-*бис*-(4-этил-2-пиридил)-4-фенилпиридином. Смит, Баник** (The Fe(II) and Co(II) chelation complexes of 2,6-bis(4-ethyl-2-pyridyl)-4-phenyl-pyridine. Smith G. Frederick, Banick Wm. M.), Analyt. chim. acta, 1958, **18**, № 4, 269—271 (англ.)

2,6-*бис*-(4-этил-2-пиридил)-4-фенилпиридин (I) растворим в $CHCl_3$ и смеси C_2H_5OH с HCl. В качестве реактива на Fe^{2+} и Co^{2+} применяют 0,01 *M* р-р I. Этот реактив дает с Fe(2+) комплекс пурпурного цвета, нерастворимый в воде, но растворимый в водно-спирт. смесях. Из р-ра с pH 1,0—12 комплекс количественно извлекается 2-кратным экстрагированием хлороформом. В присутствии солянокислого гидроксиламина водно-спирт. р-ры комплекса с pH 4 устойчивы при хранении в закрытой колбе в течение 30 дней. В этих условиях максимум поглощения комплекса лежит при 570 *мμ*; среднее значение мол. коэф. погашения при 570 *мμ* составляет 27,100. Комплекс I с Co устойчив при pH 3,1—8,8 и имеет 2 небольших максимума поглощения при 456 и 517 *мμ*; мол. коэф. погашения составляют при этих длинах волн соответственно 2,610 и 2,710. Н. Полянский

70328. **Летучесть безводных нитратных комплексов железа. Аддисон, Хатауэй, Логан** (The volatility of anhydrous nitrato-iron complexes. Addison C. C., Hathaway B. J., Logan N.), Pros. Chem. Soc., 1958, Febr., 51—52 (англ.)

При прибавлении избытка жидкого N_2O_4 к безводн. р-ру $FeCl_3$ в смеси жидкого N_2O_4 с эфиром выпадают светло-желтые кристаллы состава $Fe(NO_3)_3 \cdot N_2O_4$ (I). После гидролиза I в избытке щелочи образуется р-р, УФ-спектр поглощения которого указывает на образование NO_3^- и NO_2^- в отношении 4 : 1; титрование $KMnO_4$ дает отношение $Fe : NO_2^- = 1 : 1{,}1$. Кристаллы I возгоняются в вакууме при 120°; 1-я фракция сублимата представляет собой белый $Fe(NO_3)_3$; затем на охлаждаемой до 20° поверхности осаждаются коричневые иглы (II), состав которых совпадает с составом I. Гидролиз II дает меньше нитрита, чем гидролиз I. Кристаллы II весьма гигроскопичны, дымят во влажном воздухе, в сухой атмосфере устойчивы, в воде образуют бесцветн. р-р. Авторы считают, что II представляет собой устойчивый в паровой фазе комплекс $Fe(NO)(NO_3)_4$, аналогичный пентакарбонилу Fe. Летучий нитратный комплекс Fe может быть получен также обработкой пентакарбонила Fe избытком жидкого N_2O_4. И. Слоним

70329. **Комплексы двухвалентных железа и никеля с пиридинальдазином. Страттон, Буш** (The complexes of pyridinaldazine with iron (II) and nickel (II). Stratton Wilmer J., Busch Daryle H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1286—1289 (англ.)

Получены 2 ряда соединений Fe(2+) и Ni(2+) с 2-пиридинальдазином (PAA) с общими ф-лами $[M(PAA)_2]X_2$ (I) и $[M_2(PAA)_3]X_4$ (II), где M — Fe или Ni, X — J, ClO_4 или BF_4. Кристаллы этих соединений выделялись при добавлении KJ, $KClO_4$ или KBF_4 к р-рам MSO_4, в которые предварительно добавлялся PAA. Если KJ, $KClO_4$ или KBF_4 прибавлялись непосредственно после внесения PAA в р-ры MSO_4, то выделялись кристаллы II; если же перед прибавлением KJ, $KClO_4$ или KBF_4 р-ры MSO_4, содержащие PAA, нагревались в течение 10 мин., то после внесения какой-либо из этих солей выделялись кристаллы I. Соединения Fe(2+) типа I окрашены в темно-синий, типа II — в красный цвет. Получены следующие комплексы (в скобках: 1-я цифра — мол. магнитная восприимчивость $\chi_M \cdot 10^6$; 2-я цифра — мол. электропроводность λ в *ом*$^{-1}$ и 10^{-4} *M* р-рах при 25°): $[Fe(PAA)_2]J_2 \cdot H_2O$ (159, 210 ± 2), $[Fe(PAA)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (—112, 198 ± 3), $[Fe(PAA)_2](BF_4)_2 \cdot H_2O$ (—66, —), $[Ni(PAA)_2]J_2 \cdot 2H_2O$ (3995, 224 ± 3), $[Ni(PAA)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (4150, 192 ± 1), $[Ni(PAA)_2](BF_4)_2 \cdot H_2O$ (3675, —); (то же для 10^{-3} *M* р-ров при 20°) $[Fe_2(PAA)_3]J_4 \cdot 2H_2O$ (—128, 441 ± 2), $[Fe_2(PAA)_3](ClO_4)_4 \cdot 2H_2O$ (54, 403 ± 1), $[Fe_2(PAA)_3](BF_4)_4 \cdot 2H_2O$ (—271, —), $[Ni_2(PAA)_3]J_4 \cdot 2H_2O$ (7070, 427 ± 2), $[Ni_2(PAA)_3](ClO_4)_4 \cdot H_2O$ (7490, 371 ± 1), $[Ni_2(PAA_3](BF_4)_4 \cdot H_2O$ (7185, —). Значения λ комплексов типа I несколько ниже, чем для большинства комплексов, являющихся тройными электролитами, что, по-видимому, обусловлено большими размерами катионов полученных соединений. Однако приведенные значения λ весьма близки к λ тройного электролита $[Fe(Phen)_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$ (Phen — 2-фенантролин), катион которого по размерам близок к катионам полученных соединений. Значения λ комплексов типа II также несколько ниже, чем для большинства комплексов, распадающихся в р-ре на 5 ионов. Причиной этого, по-видимому, также являются большие размеры катионов полученных соединений. Действительно, значения λ соединений типа λ II близки к λ комплекса с большим катионом $[Dipy)_2Fe(OH)_2Fe(Dipy)_2]Cl_4$ (Dipy — дипиридил), распадающегося в р-ре на 5 ионов. В комплексах типа I PAA занимает 3 координационных места и связан с M тремя связями. Ввиду несимметричного расположения связей M с PAA авторы допускают возможность существования оптич. изомеров соединений типа I. В. Шмидт

70330. **О необратимом окислении комплексов двухвалентного кобальта, являющихся переносчиками кислорода. Бек** (On the irreversible oxidation of oxygen carrying cobaltous complexes. Beck M. T.), Naturwissenschaften, 1958, **45**, № 7, 162 (англ.)

Комплекс Co(3+) с глицилглицином (Gl) и продукт необратимого окисления Co(2+) с Gl диамагнитны и обладают идентичными спектрами. Коричневое в-во, образующееся при обратимом окислении комплекса Co(2+) с Gl, является переносящим O_2 комплексом Co(2+) с Gl; под действием ионов H^+ из него образуются комплекс Co(3+) и различные ионы-окислите-

ли и радикалы; последние не отдают или только частично отдают O_2 при наличии избытка акцепторов кислорода (Co(2+) или Gl) в р-ре. Аналогичные опыты с комплексом Co(2+) и гистидина показали, что спектры продукта его необратимого окисления и комплекса Co(3+) различны; гистидин легче окисляется, чем Gl, и продукты окисления его образуют устойчивые комплексы. И. Рысс

70331. **Фтороуглеродфосфоркарбонилы никеля.** **Берг, Малер** (Fluorocarbon-phosphorus-nickel carbonyls. Burg Anton B., Mahler Walter), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2334 (англ.)

$[(CF_3)_3P]_2Ni(CO)_2$ (I) образуется из $Ni(CO)_4$ (II) и $(CF_3)_3P$ (III) и не реагирует с избытком III даже при 100°. Т-ра плавления I равна —31°; экстраполяция давления пара (1 *мм* рт. ст. при 0° и 3 *мм* рт. ст. при 20°) приводит к т. кип. ~190° и константе Трутона ~19. На солнечном свету I окрашивается в пурпурно-красный цвет, но пар I или 0,001 *M* р-р в циклогексане (IV) нечувствительны к УФ-свету. Пар I имеет максимумы поглощения при 2070 и 2370 A, и минимум при 2220 A; мол. коэф. погашения ε равны соответственно 10 500, 9700 и 10 500. При комнатной т-ре II и $P_2(CF_3)_4$ образуют слаболетучие (0,5 *мм* рт. ст. при 20°) темно-красные кристаллы $(CO)_3Ni—P(CF_3)_2—P(CF_3)_2—Ni(CO)_3$ (V) т. пл. 105. V медленно окисляется на воздухе, нерастворим в воде; р-ры в органич. р-рителях и пар V окрашены в цвет перманганата. Р-р V в IV имеет максимумы поглощения при 2470, 3490 и 5300 A и минимумы при 3100 и 4050 A; ε соответственно равны 14 600, 11 100, 2850, 1000 и 570. Циклич. $(CF_3P)_4$ бурно вытесняет CO из I при 0°; в р-ре в толуоле образуются соединения $(CF_3P)_4[Ni(CO)_3]_n$, где $n = 1$, 2 или 3. Интенсивная окраска и устойчивость V приписаны делокализации электронов вдоль цепи O=C=Ni=P—P=Ni=C=O. И. Рысс

70332 П. **О влиянии анионов внешней сферы на характер замещения во внутренней сфере комплексных соединений.** **Гринберг А. А., Гильденгершель Х. И., Сибирская В. В.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 5, 1162—1165

При взаимодействии изомерных диамминов $Pt(NH_3)_2Cl_4$ с NH_3 в присутствии ионов SO_4^{2-} и PO_4^{3-} образуются соответственно гидроксопентаммин (I) и хлорпентаммин (II). При действии NH_3 на $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$ в присутствии ионов SO_3^{2-} и PO_4^{3-} также образуются соответственно I и II. Обработка аммиаком $[Pt(NH_3)_5Cl]PO_4$ в присутствии большого избытка ионов SO_4^{2-} приводит к образованию I. Ион CrO_4^{2-} оказывает на описанную систему NH_3 — *цис-* или *транс*-диаммин то же влияние, что и ион SO_4^{2-}. Пред. сообщ. см. РЖХим, 1957, 68585. Резюме авторов

70333. **Внутрикомплексные соединения триметилплатины.** **Чаттерджи, Мензис, Стил, Юдейл** (Chelate derivatives of trimethylplatinum. Chatterjee A. K., Menzies R. C., Steel J. R., Youdale F. M.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1706—1708 (англ.)

Исследованы комплексы $[(CH_3)_3Pt—O—C(R)=CH—C(R)=O]_2$, где R — CH_3 (I), C_2H_5 (II), *н*-C_3H_7 (III), *изо*-C_3H_7 (IV); *н*-C_4H_9 (V); *изо*-C_4H_9 (VI); *н*-C_5H_{11} (VII). Комплексы II—VII получены нагреванием I при 100° на водяной бане с избытком соответствующего кетона. I—VII-бесцветные кристаллич. в-ва, растворимые в органич. р-рителях. При нагревании I, II, IV и VI разлагаются соответственно при 200, 190, 190 и 156°; V плавится с разложением при 160°, т-ры плавления III и VII соответственно 164—166 и 68—69°. Т-ры кипения равны: I 160°/20 *мм*; II 105°/0,05 *мм*; III 110°/0,05 *мм*; IV 110°/0,05 *мм*; V 135°/0,01 *мм*; VI 140°/0,05 *мм*; VII 120°/0,05 *мм* (разл.). Результаты измерений мол. весов в C_6H_6 показали, что все соединения являются димерами. Ю. Харитонов

70334. **Устойчивость комплексов металлов в растворе. I. Спектрофотометрическое исследование и его применение к комплексам трехвалентного железа с сульфосалициловой кислотой.** **Матту** (Stability of metal complexes in colution. I. A spectrophotometric study, and its application to ferric-sulphosalicylic acid complexes. Mattoo B. N.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 5—6, 316—326 (англ.)

Предложен точный метод определения констант устойчивости *K* комплексов металлов, находящихся в р-рах в ступенчатом равновесии. В предлагаемом методе берется большой избыток лиганда, и поэтому нет необходимости в определении конц-ии свободного лиганда. Также необязательно определять коэф. поглощения каждого комплексного иона в отдельности. Вместо этого задача сводится к совместному решению систем ур-ний для оптич. плотности р-ров комплексов с различными значениями pH. В качестве неизвестных в эти ур-ния входят оптич. плотности каждого комплекса и их *K*. Для определения *K*, кроме того, описан метод изобестич. точек. Описанные методы использованы для определения значений *K* сульфосалицилатных комплексов Fe(3+). Н. Полянский

70335. **Фторидные комплексы цинка, меди и свинца в водных растворах.** **Конник, Пол** (The flouride complexes of zinc, copper and lead ions in aqueous solution. Connick Robert E., Paul Armine D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2069—2071 (англ.)

Потенциометрически с применением Fe^{3+}/Fe^{2+}-электрода изучены равновесия $M^{2+} + HF \rightleftarrows MF^+ + H^+$, где M — Zn или Cu, при ионной силе $\mu = 0{,}50$ и т-рах 15, 25 и 35°. Вычисленные из этих данных значения констант равновесия *K* р-ции $Zn^{2+} + F^- \rightleftarrows ZnF^+$ при 15, 25 и 35° равны 5,0 ± 1; 5,4 ± 1; 5,4 ± 1, $\Delta F_{298} = -1{,}0 \pm 0{,}1$ *ккал/моль*, $\Delta H_{298} = 1{,}5 \pm 2{,}4$ и $\Delta S_{298} = 8 \pm 9$; для р-ции $Cu^{2+} + F^- \rightleftarrows CuF^+$ *K* при 15, 25 и 35° равны 5,2 ± 1; 5,0 ± 1; 5,6 ± 1, $\Delta F_{298} = -0{,}95 \pm 0{,}1$, $\Delta H_{298} = 0{,}9 \pm 2{,}7$, $\Delta S_{298} = 6 \pm 9$. Экстраполированные к $\mu = 0$ значения *K* при 25° для Zn^{2+} и Cu^{2+} равны соответственно 18 ± 4 и 17 ± 4. Комплекс PbF^+ недостаточно прочен для измерения равновесия ($K \leqslant 2$ при 250° и $\mu = 0{,}5$). И. Рысс

70336. **Константа ионизации янтарной кислоты и устойчивости ее комплексов с ионами щелочных и щелочноземельных металлов.** **Сюй Гуан-сянь, У Цзинь-гуан, Янь Цзюань-цуй,** Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 9, 281—282 (кит.)

70337. **Тенденция внутрикомплексных соединений металлов к гидролизу. II. Влияние ионов металла.** **Кортни, Густафсон, Чаберек, Мартелл** (Hydrolytic tendencies of metal chelate compounds. II. Effect of metal ion. Courtney R. C., Gustafson R. L., Chaberek S., Jr, Martell A. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2121—2128 (англ.)

Методом потенциометрич. титрования исследован гидролиз комплексов состава 1 : 1 ряда металлов с различными лигандами (комплексонами, 5-сульфосалициловой к-той, 1,3-диаминопропаном и др.) для выяснения влияния свойств металла на кислотную диссоциацию координированных молекул воды. Тенденцию к гидролизу проявляют только наименее прочные комплексы Mn; для других металлов эта тенденция растет приблизительно в следующем порядке: Mn < Zn < La < Cu(2+) < Fe(3+), Cr(3+) < Th(4+) < Ti(4+), Sn(4+). Для исследованных металлов, кроме La, изменение заряда иона влияет на тенденцию к гидролизу больше, чем изменение электроотрицательности

ности металла. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 7376. И. Рысс

70338. **Перхлоратный комплексный ион трехвалентного железа.** Хорн (Ferric perchlorate complex ion. Horne R. O.), Nature, 1958, **181**, № 4606, 410—411 (англ.)

Исходя из литературных данных о кинетике процесса электронного перехода между Fe(2+) и Fe(3+), автор вычислил приближенное значение константы образования $FeClO_4^{2+}$; при 21,6° оно лежит между 6 и 0,6 *л моль*$^{-1}$. И. Рысс

70339. **Особые точки функции комплексообразования.** Бек, Хун (A komplexképződési függvény nevezetes pontjai. Beck Mihály, Huhn Péter), Magyar kém. folyóirat, 1958, 64, № 2, 62—65 (венг., рез. англ.)

Авторы отмечают, что функция образования, определяемая по Бьерруму соотношением $\bar{n} = n - {}^1/_2$, не имеет определенного хим. смысла, тогда как целочисленное значение $\bar{n}$ отвечает максим. конц-ии соответствующего комплекса. Из резюме авторов

70340. **Комплексные ионы в расплавленных солях.** Дьюк, Айверсон (Complex ions in fused salts. Duke F. R., Iverson M. L.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 4, 417—419 (англ.)

Измерено влияние NaCl и NaBr на растворимость ряда хроматов в расплавленной эвтектич. смеси KNO_3 и $NaNO_3$ при 250—300°. Растворимость $MgCrO_4$, $CaCrO_4$ и $BaCrO_4$ мало изменяется при введении галогенидов; резкое увеличение растворимости хроматов Pb и Cd истолковано как доказательство образования комплексов. Вычислены следующие значения ступенчатых констант образования комплексов при 250, 275 и 300°: $PbCl^+$ 18,8 и 6; $PbCl_2$ 2, 3 и 3; $PbCl_3^-$ 2, 1; $PbBr^+$ 18, 13 и 11; $PbBr_2$ 5, 2 и 2; $PbBr_3^-$ 1, 1 и 2; CdX^+ (X − Cl или Br) 20, —, 24; CdX_2 5, —, 5. И. Рысс

70341. **Восстановление воды до водорода комплексным цианидом кобальта.** Кинг, Уинфильд (Reduction of water to hydrogen by a complex cyanide of cobalt. King N. Kelso, Winfield M. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2060—2065 (англ.)

Смеси водн. р-ров $CoCl_2$ и KCN, содержащие осадок $Co(CN)_2$, выделяют H_2; этот процесс исследован при 40° в разб. р-рах при конц-иях Co 0,0133 *M*. Выделение газа происходит после 15-минутного индукционного периода. Максим. скорость выделения H_2 наблюдается при мол. отношении CN : Co ≈ 4,1 : 1; она возрастает в присутствии ионов щел. металлов, особенно Cs^+. Метилвиологен при содержании 1 молекула на 40 атомов Co оказывает сильное промотирующее действие, а при отношении 1 : 10 — ингибирующее. Прибавление щелочи до pH 9,7 повышает скорость выделения H_2, но дальнейшее ее прибавление приводит к резкому снижению скорости. Пентацианокобальтоатион в свежеприготовленных смесях претерпевает ряд р-ций распада, протекающих в течение нескольких часов. По крайней мере 1-я из них $2[Co(CN)_5]^{3-} + 2HCN \rightarrow 2[Co(CN_6]^{3-} + H_2)$ приводит к выделению H_2. При добавлении Cs^+ к р-ру, не содержащему осадка, образуется желтый комплекс (возможно, двуядерный); образование комплекса сопровождается присоединением H^+. Резюме авторов

70342. **Поведение некоторых полуметаллов по отношению к водороду при высоких температурах.** Шефер, Клемм (Das Verhalten einiger Halbmetalle zu Wasserstoff bei hohen Temperaturen. Schäfer Rolf, Klemm Wilhelm), J. prakt. Chem., 1958, 5, № 5—6, 233—241 (нем.)

Металлический Ge нагревали до 1000—1100° в лодочке из спектральночистого угля в атмосфере H_2, очищенного от следов H_2O, HCl и других примесей диффузионным методом. Равновесное давление в системе при 1100, 1050 и 1000° составляет соответственно $4,55 \cdot 10^{-6}$, $2,25 \cdot 10^{-6}$ и $9,00 \cdot 10^{-7}$ *атм*. Давление пара чистого Ge в атмосфере Ar значительно меньше и при 1110° составляет $7 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$ *атм*. Повышение летучести Ge в присутствии H_2 авторы относят за счет р-ции Ge(жидк.) + $x/2(H_2) = GeH_x$ (1). Значение изменения энтальпии р-ции (1), вычисленное из эксперим. данных, составляет 55,3 *ккал*. Эксперим. значение изменения энтропии р-ции 1) при 1050° (15,8 энтр. ед.) хорошо согласутеся с величиной, вычисленной в предположении об образовании GeH (16 ± 1 энтр. ед.). На этом основании авторы считают, что продуктом р-ции (1) является эндотермич. гидрид GeH. Образование аналогичного соединения авторы предполагают и в системе Si — H_2, но газообразный SiH при охлаждении быстро распадается. Это предположение подтверждается совпадением эксперим. и вычисленного значений изменения энтропии р-ции образования SiH (соответственно 31 и 28 энтр. ед.). Sn, Pb, Bi газообразных гидридов не образуют. Н. Полянский

70343. **Реакции кислот (в смысле Льюиса) бора с гидридом и борогидридом натрия.** Браун, Тирни (The reaction of Lewis acids of boron with sodium hydride and borohydride. Brown Herbert C., Tierney Paul A.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 7, 1552—1558 (англ.)

NaH и $NaBH_4$ растворимы в диглиме (I) (диметиловый эфир диэтиленгликоля) и в триглиме (диметиловый эфир триэтиленгликоля). Изучено взаимодействие этих р-ров с B_2H_6, BF_3 и BCl_3. Р-ция B_2H_6 с р-ром NaH в I при мол. отношении $B_2H_6 : NaBH_4 \leqslant 0,5$ идет по ур-нию $NaH + {}^1/_2\, B_2H_6 \rightarrow NaBH_4$. Дальнейшее прибавление B_2H_6 ведет к образованию $NaBH_4 \cdot BH_3$. BF_3 реагируют с р-ром NaH в I по ур-нию $6NaH + 8BF_3 \rightarrow 6NaBF_4 + B_2H_6$. Недостаток BF_3 ведет к удержанию в системе образующегося B_2H_6 в виде $NaBH_4$ и $NaBH_4 \cdot BH_3$. Если р-р BF_3 в I прибавлять порциями к р-ру $NaBH_4$, то при мол. отношении $BF_3 : NaBH_4 \leqslant 0,57$ р-ция идет по ур-нию $7NaBH_4 + 4BF_3 \rightarrow 3NaBF_4 + 4NaBH_4 \cdot BH_3$, а при мол. отношении $BF_3 : NaBH_4 > 0,57$ — по ур-нию $6NaBH_4 + 8BF_3 \rightarrow 6NaBF_4 + 7B_2H_6$ с выделением B_2H_6. Если же приливать р-р $NaBH_4$ к р-ру BF_3 в I, то происходит гладкое выделение B_2H_6 в точном соответствии с кол-вом прибавленного $NaBH_4$ по схеме $3NaBH_4 + 4BF_3 \rightarrow 2B_2H_6 + 3NaBF_4$. Авторы считают прикапывание р-ра $NaBH_4$ в I к р-ру эфирата BF_3 в I лучшим методом лабор. получения B_2H_6. В р-ре BCl_3 в I даже при 0° происходит медленная р-ция с выделением CH_3Cl. Р-ция р-ров BCl_3 и $NaBH_4$ в I идет так же, как и в случае BF_3, но выход B_2H_6 падает при избытке BCl_4. Причиной этого служит образование эфиратов моно- и дихлороборана при р-ции эфирных р-ров BCl_3 с B_2H_6 по ур-нию: $B_2H_6 + 4BCl_3 + 6R_2O \rightarrow 6HBCl_2 \cdot OR_2$; $B_2H_6 + BCl_3 + 3R_2O \rightarrow 3H_2BCl \cdot OR_2$. С BF_3 такие соединения не образуются. Р-р $(CH_3O)_2BCl$ в I легко реагирует с $NaBH_4$ с образованием B_2H_6 и $B(OCH_3)_3$. Вместо $(CH_3O)_2BCl$ для этой р-ции можно брать р-р в I смеси 1 : 2 BCl_3 и $B(OCH_3)_3$. В. Р.

70344. **Реакция диборана с натрием.** Хаф, Эдуардс, Мак-Элрой (The sodium-diborane reaction. Hough William V., Edwards Lawrence J., McElroy Albert D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1828—1829 (англ.)

B_2H_6 (I) реагирует с амальгамой Na в эфире или ди-*н*-бутиловом эфире по ур-нию $2Na + 2I \rightarrow NaBH_4$ (II) + NaB_3H_8 (III); промежуточно образуются $Na_2B_2H_6$ и затем NaB_2H_6 (IV), превращающийся в твердой фазе в II и III. Комплекс III бесцветен, термически устойчив до 200°, легко растворим в эфирах, жидком NH_3, CH_3OH и воде; р-ры III в воде и в HCl испытывают умеренный гидролиз; при 100° полный гидролиз III требует нескольких дней. III образуется полу- и моно-

этераты, давление диссоциации которых при 0° равно соответственно 4 и 10 *мм* рт. ст. Приведены данные дебаеграмм II, III и IV и ИК-спектров II и III.

И. Рысс

70345. Окись графита. II. Окисление различных образцов графита. III. Термическое разложение графита. Бур, Дорн (Graphitic oxide. II. The oxidation of several types of graphite. III. The thermal decomposition of graphitic oxide. Boer J. H. de, Doorn A. B. C. van), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1958, **B61**, № 1, 12—16; 17—21 (англ.)

II. С применением описанного ранее (сообщение I, РЖХим, 1955, 11460) метода исследовано окисление различных образцов природного (I) и искусств. (II) графита. Во всех случаях окисление может быть доведено до образования окисла состава $C_7O_4H_2$ (III). Число необходимых обработок окислителем уменьшается с увеличением диаметра реакционного сосуда; в случае окисления I процесс облегчается уменьшением размера чешуек; в случае окисления II главную роль играет структура зерен. Степень макроскопич. набухания I больше, чем II; особо сильно набухает образец I марки «S 40». Влияние образования периферии карбоксильных групп на состав III не обнаружено на опыте; по расчету оно могло стать заметным лишь при размере частиц $\leqslant 0{,}04\ \mu$. При попытках доказать это окислением различных образцов сажи (с диаметром частиц d от $\sim 0{,}01$ до $0{,}08\ \mu$) было, однако, найдено, что при $d < 0{,}03\ \mu$ происходит непрерывное окисление сажи, приводящее к образованию растворимых продуктов.

III. Исследовано термич. разложение III в навесках $\sim 0{,}6$ *г*. При 190° потеря веса III равнялась 27,2—28,4% в течение 1 часа и 38,0—38,4% в течение 6 час. При нагревании в течение 1 часа при 120—190° содержание H_2O и O_2 в газообразных продуктах разложения уменьшается, а содержание CO и CO_2 в них растет с повышением т-ры. O_2 выделяется в первых стадиях разложения III.

И. Рысс

70346. Взаимодействие дисилоксана с галогенидами алюминия. Крайнер, Мак-Дермид, Эверс (The interaction of disiloxane with aluminum halides. Kriner William A., MasDiarmid Alan G., Evers E. Charles), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 7, 1546—1549 (англ.)

Р-цией $(CH_3)_4Al_2B_2$ с $(SiH_3)_2O$ при —50° получен $[(CH_3)_2Al(OSiH_3)]_2$ (I) — белое твердое в-во с т. пл. 41—42°. I легко возгоняется в вакууме, плотность пара I соответствует димеру, давление пара выражается ур-нием $\lg p = -2252/T + 7{,}761$, т-ра кипения по экстраполяции 109—112°, теплота испарения 10,300 *кал/моль*, константа Труттона 26,9. При —78° I устойчив, при комнатной т-ре медленно разлагается на SiH_4 и нелетучий жидкий остаток. Приведен ИК-спектр газообразного I при 20° и давл. 3,5 *мм* рт. ст. Взаимодействие Al_2Cl_6, Al_2Br_6 и Al_2J_6 с $(SiH_3)_2O$ при т-рах от —78° до комнатной ведет к образованию SiH_3OAlX_2 (X — галоген) и SiH_3X с примесью SiH_2X_2 и SiH_4.

В. Росоловский

70347. Реакции гидроксиламина и его метилпроизводных с дибораном. Кемпбелл, Биссот, Парри (The reaction of hydroxylamine and its N-methyl derivatives with diborane. Campbell D. H., Bissot T. C., Parry R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 7, 1549—1552 (англ.)

Р-р B_2H_6 в эфире реагирует с NH_2OH при —112° по ур-нию $nB_2H_6 + 2nNH_2OH \rightarrow 2(H_3BNH_2OH)_n$. При нагревании полученного продукта до 25° выделяется 1 моль H_2 и образуется белое твердое в-во (I), растворимое в H_2O, CH_3OH и C_2H_5OH с выделением H_2. Авторы считают I полимеров $[-H_2BNH_2O-]_n$. Выше 70° I разлагается с выделением H_2. При р-ции B_2H_6 с $(CH_3)HNOH$ в эфирном р-ре образуется бесцветная жидкость, которая при нагревании выделяет H_2 и становится более вязкой, а при комнатной т-ре твердеет. Выше 100° выделяется метиламин по р-ции $[-H_2B-O-NHCH_3-]_n \rightarrow [-BOH-]_n + nH_2NCH_3$. Взаимодействие B_2H_6 с $(CH_3)_2NOH$ идет в присутствии и в отсутствие эфира с образованием $HON(CH_3)_2BH_3$ (II) — жидкости с т. пл. 2—4° и давлением пара 6 *мм* рт. ст. при 25°. Чистая II при 25° за 5 дней разлагается лишь 5%, но в присутствии небольшого кол-ва B_2H_6 происходит быстрое разложение с выделением H_2. При 55° II переходит в твердое белое в-во $[-ON(CH_3)_2BH_2-]_x$ с выделением 1 моля H_2 на 1 моль II. При 100° выделяется 1,25 моля H_2 и образуется высококипящая жидкость. Обсуждены роль B_2H_6 в механизме образования изученных комплексов и влияние B_2H_6 на их устойчивость.

В. Росоловский

70348. О реакции диэтиламина с насыщенным водным раствором $SbCl_3$. Мохапатра, Нанда (On the reaction of diethylamine with a saturated aqueous of antimony trichloride. Mohapatra S., Nanda Ch B.), J. Indian Chem. Soc., 1958, **35**, № 2, 148—149 (англ.)

Взаимодействием охлажд. насыщ. водн. р-ра $SbCl_3$ с $(C_2H_5)_2NH$ получено белое твердое в-во с т. пл. 90° (разл.), растворимое в HCl. Для полученной соли предложена ф-ла $[(C_2H_5)_2NH_2]^+[Cl_3SbOH]^-$.

В. Штерн

70349. Исследование регенерации селена из щелочных растворов. Альтшулер О. В., Харохорин Ф. Ф., Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 5, 800—801

С применением в качестве радиоактивного индикатора Se^{75} изучено осаждение Se из щел. р-ров соляной к-той. Показано, что при разбавлении исходных конц. р-ров до содержания NaOH, не превышающего 300 *г/л*, Se не переходит в газовую фазу. По-видимому, образующийся в 1-й стадии H_2S практически тут же распадается с выделением элементарного Se. Р-ция идет спокойно, без значительного разогрева и разбрызгивания с образованием хорошо отстаивающегося и фильтрующегося осадка и может быть рекомендована для регенерации Se. Конечная конц-ия HCl должна быть 2,3—2,5 н. Выход Se в осадке 95—100°, остальной Se остается в р-ре в виде селенита.

И. Слоним

70350. V. Взаимодействие FeS с TiO_2 в присутствии углерода. Верт Ж. Л., Каменцев М. В., Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 5, 1200—1204

При взаимодействии TiO_2 с FeS в присутствии углерода образование сульфида титана (в виде р-ра в FeS) начинается при $\sim 1300°$, т. е. после восстановления TiO_2 до низших окислов. Образование сульфида титана в виде отдельной фазы не наблюдалось. Повышение т-ры сначала способствует увеличению выхода TiS, а затем при наличии избытка углерода титан связывается в карбид, что сопровождается десульфуризацией шихты. Увеличение содержания FeS в исходной шихте способствует образованию сульфидов титана (в виде р-ра FeS — TiS), а избыток углерода подавляет р-цию. Дополнительное введение в шихту Al_2O_3, а также смеси $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ не оказывает заметного влияния на выход TiS. CaO связывает сульфидную серу в CaS и поэтому уменьшает содержание р-ра FeS — TiS; кремнезем, наоборот, способствует более полному связыванию Ti с S. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 17116.

Резюме авторов

70351. Исследование магнитных звуконосителей. V. О восстановлении гидроокисей трехвалентного железа аминоиминометансульфиновой кислотой. Аккерман (Untersuchungen an Magnetogrammträgern. V. Über die Reduktion von Eisen (III)-hydroxyden mit Amino-imino-methan-sulfinsäure. Ackermann Gerhard), J. prakt. Chem., 1958, **5**, № 5—6, 298—309 (нем.)

Восстановление суспендированной гидроокиси $Fe(3+)$ (I) осуществляют последовательным добавлением небольших порций аминоиминометансульфиновой к-ты (II). Ввиду разложения восстановителя в систему вводят некоторый его избыток по сравнению с теоретич. кол-вом. В щел. водн. р-рах II подвергается гидролизу с образованием несимметричной формы сульфоксиловой к-ты, которая восстанавливает I по схеме $HSO_2^- + 2Fe(OH)_3 + OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_2 + SO_3^{2-} + 2H_2O$ (1). Независимо от способа получения I, использованной для р-ции (1), в результате восстановления всегда образуются частицы куб. формы. На этом основании автор высказывает предположение, что магнетит образуется в результате гомог. р-ции восстановления растворенной I. По мере восстановления находящегося в р-ре $Fe(3+)$ непрерывно смещается равновесие между осадком и жидкой фазой, что ведет к постепенному растворению I. Невосстановившаяся I взаимодействует с растворенной $Fe(OH)_2$ с образованием магнетита: $2Fe(OH)_3 + Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$. На свойства образующихся окислов оказывают влияние т-ра, а особенно конц-ия щелочи при восстановлении I. В области малых конц-ий KOH наблюдается особенно значительное повышение намагниченности при насыщении с увеличением щелочности р-ра. Коэрцитивная сила в исследованном интервале является линейной функцией конц-ии щелочи в р-ре. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 45825. Н. Полянский

70352. **О природе возможных реакций при окислении фосфора анионами кислородных кислот галогенов и смесями их с галогенид-ионами. Венугопалан, Джордж** (Venugopalan M., George K. J.), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 6, 485—492 (кит.; рез. англ.)

Рассмотрение литературных данных с целью обобщения механизма р-ций, протекающих при окислении фосфора ионами XO_3^-, XO_4^-, $(X^- + XO_3^-)$, $(X^- + XO_4^-)$, где X — галоген. Из резюме автора

См. также: Элементы и простые в-ва 70533, 70534. Строение и св-ва молекул и кристаллов 69749, 69790 69796—69800, 69805, 69806, 69820, 69834, 69855—69857, 69859—69861, 69865—69867, 69948, 69951, 70019, 70055, 70569. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 70003, 70006, 70050, 70072, 70141—70143, 70171. Комплексные соед. 69800, 69864, 70090, 70094, 70464, 70547, 70920. Системы: металлич. 69853, 69858, 70014, 70028—70032; солевые 70045, 70047, 70048; силикат. 70039. Синтез неорг. соед. 69856

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

70353. **Искусственная атмосферная хемилюминесценция при выпуске NO на высоте 106 *км*. Пресман, Ашенбранд,395 Мармо, Джерса, Зеликов** (A synthetic atmospheric chemiluminescence caused by the release of NO at 106 km. Pressman Jerome, Aschenbrand Leonard M., Marmo Frederick F., Jursa Adolph, Zelikoff Murray), Threshold Space. Proc. Conf. Chem. Aeronomy. London, Pergamon Press, 1957, 235—239, Discuss., 239—240 (англ.)

70354. **Частотности звезд с различным химическим составом. Хёрнер** (Frequencies of stars with various chemical composition. Hoerner Sebastian von), Astrophys. J., 1957, **126**, № 3, 592—595 (англ.)

70355. **Теория ночного свечения атмосферы. Бейтс** (Theory of the night airglow. Bates D. R.), Threshold Space. Proc. Conf. Chem. Aeronomy. London, Pergamon Press, 1957, 14—19, Discuss., 19—21 (англ.)

Обзор. Рассмотрены хим. р-ции, вызывающие появление в спектре свечения ночной атмосферы атомных линий и мол. полос. Библ. 32 назв. А. Чемоданов

70356. **Изменение зеленого триплета магния (λ 5167,3 — λ 5172,7 — λ 5183,6) от центра к краю солнца. Фортини, Каприоли** (Variazione centro-lembo del sole del tripletto verde del magnesio: λ 5167,3 — λ 5172,7 — λ 5183,6. Fortini Teresa, Caprioli Giuseppe), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, **22**, № 3, 294—298 (итал.)

70357. **Отношение распространенности гелия и водорода в планетарных туманностях. Матис** (The ratio of helium and hydrogen abundances in planetary nebulae. Mathis John S.), Astrophys. J., 1957, **126**, № 3, 493—502 (англ.)

С помощью теории статистич. равновесия произведена оценка распределения нейтр. атомов He по 17 низшим синглетным термам (10 000, 15 000° K). Показано, что величина ошибки в определении отношения конц-ий H и He (N_H / N_{He}) за счет флуктуаций электронной т-ры и плотности вдоль линии наблюдения в туманностях $\leqslant 10\%$. Анализ литературных данных, а также неопубликованных спектрограмм NGC 6572 приводит к среднему значению $N_H / N_{He} = 5{,}4$. Отношение не зависит от степени ионизированности He в туманностях (фракция He^{2+}), но для различных планетарных систем, по-видимому, колеблется.

А. Чемоданов

70358. **Высокодисперсные спектры Марса. Кисс, Корлисс, Кисс, Корлисс** (High-dispersion spectra of Mars. Kiess C. C., Corliss C. H., Kiess Harriet K., Corliss Edith L. R.), Astrophys. J., 1957, **126**, № 3, 579—584 (англ.)

Проведено сравнительное изучение спектров Марса и Луны, полученных в Слопской обсерватории на Гавайях (19°,5 сев. широты, 155°,6 зап. долготы) и в обсерватории колледжа Джорджтауна. В исследованной области спектра Марса (5000—9000 A) не удалось обнаружить полосы O_2 и H_2O, несмотря на высокую разрешающую способность спектрографа (5 и 2 A/*мм*), достаточную для определения наличия паров H_2O, образующих при конденсации слой воды толщиной 0,08 *мм*. Полосы CO_2 также не обнаружены. Исследование относительной вероятности переходов для H_2O в широкой области частот показало, что чувствительность метода повышается при переходе в более длинноволновую область. А. Чемоданов

70359. **Алмазы в каменных метеоритах. Юри, Меле, Маеда** (Diamonds in stone meteorites. Urey Harold C., Mele Aldo, Mayeda Toshiko), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **13**, № 1, 1—4, (англ.)

Алмазы были найдены ранее в некоторых железных метеоритах — Canon Diablo, Magura, Youndegin, Cosby Creek, Toluca, Stmithrille, и каменных — Новый Урей и Carcote. Автор сделал попытку найти алмазы и в других каменных метеоритах. Для этого материал последовательно растворялся в смеси $HNO_3 + HCl$. Остаток отделялся, промывался р-ром HNO_3 и затем обрабатывался $H_2SO_4 + HF$ (последняя добавлялась небольшими порциями в течение 1 или 2 дней до уда-

ления SiO_2). Остаток HF удалялся выпариванием. Нерастворившееся в-во в кол-ве 5—10% от веса первоначального материала сплавлялось с $NaHSO_4$ и NaOH в серебряном тигле при т-ре 450—600°. Плав растворялся в разб. HNO_3, нерастворимый остаток взмучивался в бромоформе и центрифугировался. После высушивания полученное в-во исследовалось рентгеноструктурным анализом. Из 8 метеоритов — Richardton, Holbrook, Forest City, Warrenton, Indarch, Cold Bokkaveld, Goalpara, Cape Girardeaux — только в Goalpara (уреилит типа «Новый Урей») были обнаружены алмазы. М. Дьяконова

70360. Обнаружение кремневой кислоты, активированной молибдатом, в природных аэрозолях. Хольцапфель, Кауэр, Хессе, Рейтер (Über das Vorkommen molybdataktiver Kieselsäure in natürlichen Aerosolen. Holzapfel L., Cauer H., Hesse F., Reiter R.), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 7, 160 (нем.)

На четырех биоклиматич. станциях Германии исследовались аэрозоли на содержание в них активированной молибдатом кремневой к-ты (I) в связи с вопросом силикоза. Измеримые кол-ва I систематически обнаруживались только на одной станции — в Бохуме. На других станциях I обнаружена с наступлением холодов, т. е. в период отопления. Появление I в аэрозолях объясняется сжиганием топлива. И. Задорожный

70361. О признаках повышенной радиоактивности в конденсатах аэрозолей. Хольцапфельд, Кауэр, Рейтер (Über den Nachweis erhöhter Radioaktivität in Aerosolkondensaten. Holzapfel Luise, Cauer H., Reiter R.), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 7, 159—160 (нем.)

В Далеме (Берлин) было зарегистрировано необычное повышение радиоактивности (β- и γ-излучение) в конденсатах аэрозолей. Максимум активности наблюдался 15.X.1957 г. Хим. анализом обнаружены катионы Pb, U, K, Be, Sr. И. Задорожный

70362. Кристаллы морской соли в сухих остатках дождевых капель, града и снежных хлопьев. Вакахама (Wakahama Gorow), Тэйон кагаку, Low Temperat. Sci., 1957, A, № 16, 211—226 (японск.; рез. англ.)

Производились колич. определения NaCl в названных типах атмосферных осадков. Для этого дождевые капли, хлопья снега или град помещали на стеклянную пластинку, покрытую несмачиваемой пленкой, и фотографировали. Потом замеряли диаметр капель и многократным упариванием с повторным растворением получали куб. кристаллы NaCl, кол-во которого определялось под микроскопом. Установлена зависимость между кол-вом NaCl в осадках и условиями их образования. Наибольшее кол-во NaCl обнаружено в осадках ливневого характера из кучевых облаков, образующихся в холодном северном воздухе при прохождении его над теплой поверхностью моря; кол-во NaCl в дожде и снеге из высоких слоистых грозовых облаков, образующихся в южном приморском воздухе, ничтожно. Чем крупнее атмосферные осадки, тем больше в них NaCl. Предположено, что NaCl в осадках образуется из капель и брызг морской воды. Т. Попова

70363. Колебания концентрации и соотношения производных радона и торона в воздухе по измерениям в Северных Альпах. Рейтер (Schwankungen der Konzentration und des Verhältnisses der Radon- und Thoron-abkömmlinge in der Luft nach Messungen in den Nordalpen. Reiter Reinhold), Z. Naturforsch., 1957 12a, № 9, 720—731 (нем.)

Приведены результаты 672 измерений естественной радиоактивности (Р) воздуха, проведенных с 24 апреля 1956 г. по 7 апреля 1957 г. Выяснена зависимость между Р пункта измерения и направлением среднего высотного воздушного потока над Альпами. Повышенная Р совпадает с южными потоками. На Р также влияет смена времен года и времени дня — зимой она понижается из-за снежного покрова, препятствующего почвенным эксгаляциям, летом соотношение продуктов радонового и торонового рядов зависит от соотношения этих элементов в областях, откуда идут воздушные потоки. При понижении давления Р возрастает. Выяснено, что колебания естественной Р и, следовательно, ионизации заметно влияют на естественные электрич. явления. В. Юдина

70364. Некоторые значения свободной энергии, вычисленные из геологических отношений. Гаррелс (Some free energy values from geologic relations. Garrels R. M.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 11-12, 780—791 (англ.)

Основываясь на возможности расчета равновесных отношений для ряда хим. систем по величине свободной энергии соединений, автор доказывает возможность использования природных равновесных состояний для расчета свободной энергии образования многих минералов в условиях земной поверхности (т-ра ~25°, давл. ~1 *атм*). Так исследования ассоциации минералов при выветривании позволили определить свободную энергию образования из элементов для каолина (—883 *ккал*), мусковита (—1298 *ккал*), К-полевого шпата (—856 *ккал*). При изучении соотношений минералов в зоне окисления рудных месторождений были внесены поправки в ранее опубликованные значения свободной энергии образования гидроцеруссита (406 *ккал* вместо 409,1) и вычислено значение для малахита (—217 *ккал*). Т. Попова

70365. Результаты и задачи минералогического исследования. II. Разделение вещества (материи) — предпосылка к образованию месторождений. Байер (Ergebnisse und Aufgaben der mineralogischen Forschung. II. Stoffliche Sonderung, die Voraussetzung für die Lagerstättenbildung. Baier Ernst), Umschau, 1957, 57, № 22, 683—686 (нем.)

Описан последовательный процесс разделения первоначально полностью смешанного в-ва на протяжении геологич. истории Земли. Этот процесс в конечном итоге привел к конц-ии отдельных элементов и образованию месторождений, имеющих практич. значение. Факторами, обусловившими последовательное разделение, являются: 1) хим. сродство отдельных элементов, приводящее к образованию молекул и комплексных ионов; 2) разделение фаз при постепенном охлаждении; 3) кристаллизация магмы, в результате которой происходит накопление отдельных элементов с низкими кларками в остаточных расплавах и последующих гидротермальных р-рах; 4) образование осадков. Особенность последнего этапа, по сравнению с магматич., заключается в значительном, иногда почти полном разделении главных элементов. Большое значение при этом имела жизнь на Земле, которая обусловила накопление залежей угля, нефти, известняка, кремнезема, фосфата Ca. Процессы выветривания, перенос материала водой, ветром, льдом также ведут к геохим. разделению. Часть I см. РЖХим, 1958, 32047. В. Юдина

70366. К методике полевых геохимических исследований. Щербина В. В. В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 98—104

Геохимические методы поисков основываются на выяснении и использовании закономерностей распределения и конц-ии хим. элементов. К ним относятся: 1) приуроченность отдельных элементов к металлогенич. областям и эпохам; 2) приуроченность их к определенным горным породам; 3) накопление на определенных стадиях глубинных и поверхностных процес-

сов; 4) наличие благоприятных условий для конц-ии отдельных элементов или их групп (одновременная конц-ия, изоморфный захват, избирательная сорбция); 5) образование ореолов рассеивания элементов, выносимых как из эндогенных, так и из экзогенных месторождений; 6) наличие минералов-индикаторов, указывающих на т-ру формирования месторождений, глубинность их образования, кислотность среды. Г. Волков

70367. **К вопросу о возможностях геохимических поисков в условиях моренных отложений. Сафронов Н. И.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР, М., Госгеолтехиздат, 1957, 107—115

Геохимические поиски в областях с моренными отложениями включают следующие методы: 1) обследование глинистого материала, хорошо сорбирующего тяжелые металлы, 2) изучение грунтовых и родниковых вод, 3) опробование растительности. При поисках пегматитов с Ta-Nb и TR наиболее эффективным является шлиховое опробование элювиально-делювиального слоя или контактовых зон. При поисках пегматитов с редкими щелочами (Li, Rb, Cs) следует применять металлометрию глинистой фракции рыхлых отложений, вод и растений. В случае бериллиевоносных пегматитов рекомендуется металлометрия. При поисках пегматитов с комплексным оруденением применяются шлиховое опробование и металлометрия. Приведен ряд примеров. Г. Волков

70368. **Формы рассеянного состояния элементов в природе и их поисковое значение. Сафронов Н. И.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 52—61

Большинство элементов в земной коре находится в рассеянном состоянии. Запасы многих элементов в месторождениях по отношению к их общему кол-ву в породах составляют 0,001—0,1%. На основе предварительной классификации, построенной на генетич. взаимоотношениях пород и рассеянных элементов, выделяется 3 типа рассеяния: 1) первичное конституциональное, 2) вторичное наложение и 3) смешанное. В случае 1-го типа различаются нормальный геохим. фон и первичное аномальное площадное развитие, характеризующееся повышенными кларками отдельных элементов в тех или иных районах или породах. 2-й тип возникает при обогащении за счет аккумуляции продуктов выветривания обогащенных пород (ореолы вторичного рассеяния) или за счет разрушения месторождений (вторичные эпигенетич. ореолы рассеяния). Сюда же относятся первичные ореолы рассеяния, возникающие во вмещающих породах одновременно с рудными массами. Вторичные ореолы могут быть механическими, солевыми и газовыми. Г. Волков

70369. **О необходимости учета при металлометрических поисках истории развития вторичных ореолов рассеяния. Шарков Ю. В.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 191—197

Приведен пример, когда для расшифровки данных металлометрич. съемки необходимо знание истории геологич. развития района. Месторождение расположено на небольшой возвышенности, сложенной магматич. породами. Они находятся под рыхлыми континентальными четвертичными и третичными породами мощностью до 70 *м*. В почвенном разрезе содержание редкого металла уменьшается по направлению к верхним горизонтам. В коренных породах широко развит первичный ореол, нижняя граница которого вдоль тектонич. нарушений опускается. Глубже 15—20 *м* максим. кол-ва приурочены к этим нарушениям. В рыхлых отложениях ореол рассеяния наиболее четко проявился в миоценовых глинах. В домиоценовых и постмиоценовых породах его кол-ва крайне низки (фоновые). Во влажное миоценовое время интенсивному разрушению подвергались руды, находящиеся в зонах разломов и дававшие резкие ореолы. Разрушающиеся в более раннее и более позднее время коренные породы не дают четких и резких вторичных ореолов. Г. Волков

70370. **Опыт применения металлометрии на юге Красноярского края. Афанасьев М. Н.,** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, 221—231

Металлометрические работы проводились на восточных склонах Кузнецкого Алатау. В этом районе обнаружены месторождения цветных и редких металлов. На первом этапе работы для выявления рудных узлов и месторождений, помимо геологич. съемки проводились площадные металлометрич. поиски в комплексе с эманационной и магнитной съемкой в масштабе 1 : 100 000. Отбор проб производился по сетке 1000 × 100 *м* из забурок или закопушек с глубины 0,2—0,8 *м*, в зависимости от мощности элювиально-делювиальных отложений. Кроме того, проводились лабор. исследования физ. свойств пород. 2-й этап включал детальные работы на перспективных участках. При съемке 1 : 10 000 и крупнее отбор проб проводился по сетке 100 × 200—20 *м*. Интерпретация сводилась к уточнению геологич. карты, выделению участков с одним литологич. составом и физ. характеристикой пород, выявлению для них натурального фона и ореолов рассеяния, группированию выявленных ореолов по их перспективности, оценке их продуктивности. Такие комплексы работ позволили выявить ряд новых рудных тел с Co и Mo. Г. Волков

70371. **О возможности применения биогеохимического метода при поисках борного сырья. Швыряева А. М.** В сб.: Геохим. поиски рудн. месторожд. в СССР М., Госгеолтехиздат, 1957, 305—312

На основании известного факта о биохим. участии B в жизнедеятельности растений впервые предпринята попытка разработки биогеохим. метода поисков борного сырья. Работа производилась на ашаритовом (труднорастворимый борат) и улекситовом (растворимый борат) безымянных месторождениях. Повышенное содержание B наблюдалось в растениях на обоих месторождениях. Предполагается, что B образует растворимые соединения или органич. к-ты, выделяемые корнями, переводят нерастворимые бораты в растворимые. По данным спектральных анализов, фоновое содержание B в растениях на почвах с кларковым кол-вом B составляет до 0,008%. В почвах борных месторождений содержание B 0,04—0,06%; в растениях в пределах ореолов рассеяния кол-во B повышается в десятки и сотни раз (но обычно оно ниже содержания B в почвах, за исключением одного случая). Схемы поверхностных боропроявлений по опробованным растениям точнее выражают контуры оруденения, чем схемы металлометрич. опробования почв. Неравномерность распределения B в почвах улекситовых месторождений часто связана с засоленностью грунтов, обусловливающей появление солончаковых форм растений, микрорельефом и литологич. составом пород. На ашаритовых месторождениях, где грунты засолены слабо, микрорельеф и другие факторы существенно не влияют на поверхностное боропроявление, и наблюдается равномерное повышенное содержание B в почвах и более однообразный растительный покров. Были оконтурены участки с различным содержанием B в растениях. Участки с максимумом содержания совпали с расположением рудных тел. Отмечены случаи высокого содержания B в растениях при фоновом содержании в почве, что связано с различной глубиной корневой системы и различным распределением B в вертикальном почвенном разрезе. Повы-

шенное содержание B в итсечеке, являющемся фреатофитом, может быть связано с наличием B в грунтовых водах. Конц-ия B на поверхности происходит за счет капиллярного поднятия и испарения борсодержащих р-ров. В контуре натронной солянки обнаруживается конц-ия B в самом верхнем горизонте почв, а в контуре итсечека — на глубинах 4—6 *м*. Таким образом, по содержанию B в растениях с учетом глубины проникновения их корневых систем можно судить о распределении B по площади и на глубину. Данные по растениям-фреатофитам дают указания о содержании B в грунтовых водах на глубине до 25 *м*. В этом преимущество биогеохим. метода поисков месторождений бора. Л. Балашов

70372. Симпозиум по геохимии редких элементов в связи с проблемами петрогенезиса. Москва, 20—24 дек. 1957 г., Геохимия, 1958, № 2, 179—180

70373. Экономическая геология редкоземельных элементов. Хейнрих (Economic geology of the rare-earth elements. Heinrich E. Wm.), Mining Mag., 1958, 98, № 5, 265—273 (англ.)

Приведены основные сведения по минералогии и геохимии TR, основным месторождениям (изверженные породы, пегматиты, мигматиты, карбонатиты, пирометасоматич. образования, высоко-, средне- и низкотемпературные жилы и др.) и областям их применения. Г. Воробьев

70374. Накопление урана в различных породах. Гедеон (Az urán felhalmozódása különböző kőzetekben. Gedeon Tihamér), Bányász. lapok, 1958, **13**, № 1, 16—18 (венг.)

70375. Геохимия кобальта. Янг (The geochemistry of cobalt. Young R. S.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 13, № 1, 28—41 (англ.)

На основании литературных данных и ранних работ автора обсужден вопрос о распределении Co. Содержание Co (в %): в породах $2 \cdot 10^{-5}$—$2,5 \cdot 10^{-2}$, минералах $1 \cdot 10^{-3}$—8,0, почвах до $1 \cdot 10^{-1}$, водах $1 \cdot 10^{-8}$—$1,38 \cdot 10^{-3}$, метеоритах $5 \cdot 10^{-3}$—1,6. Кратко описаны методы анализа. Библ. 95 назв. Я. Хмельницкий

70376. Растворимость некоторых арсенидов кобальта и никеля в сернокислой среде. Яхонтова Л. К., Букина А. Н., Раудонис П. А., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1958, 87, № 1, 23—30

Приведены результаты изучения растворимости шмальтина, саффлорита и никелина в сернокислом р-ре, фильтрующемся через порошки минералов. По скорости растворения изученные арсениды образуют ряд: никелин — шмальтин — саффлорит. Наблюдаются следующие закономерности: никелин при растворении характеризуется высокой скоростью выноса Ni; шмальтин при выщелачивании обнаруживает широкий вынос As и перевод в р-р в первую очередь Ni; для сафлорита характерна медленная равномерная растворимость с удержанием на месте As. Fe очень быстро переходит в р-р. В природных условиях процессы растворения являются более сложными, однако главнейшие выводы эксперим. работы соответствуют данным природных наблюдений. Т. Попова

70377. О составе обручевита — гидратированной урано-иттриевой разновидности пирохлора. Калита А. П., Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 1, 117—120

Приведены результаты хим., рентгеноструктурного и дифференциального термич. анализа нового минерала обручевита, найденного в пегматитовой жиле на контакте биотитовых плагиогнейсов с массивом амфиболитизированного габбро, вместе с кварцем, альбитом фергюсонитом, полумбитом, ортитом и гранатом. Хим. состав по 2 анализам (в %): Na_2O 2,43, 2,03; K_2O 0,31; 0,70; CaO 2,82; 2,66; MgO 0,26; 0,18; MnO 0,35; —; Y_2O_3 11,34; 11,73; Ce_2O_3 0,66; 1,13; ThO_2 0,26; 0,11; UO_3 9,72; 10,50; Fe_2O_3 4,30; 3,52; Al_2O_3 —; 1,40; SiO_2 3,78; 3,20; TiO_2 6,29; 2,74; Nb_2O_5 37,54; 37,30; Ta_2O_5 5,47; 7,23; H_2O+, 7,77; —; H_2O- 6,48; —; H_2O+ —; 14,50; сумма 99,78; 100, 33. 50% TR составляют Y и Gd. Общая ф-ла $(Y, Na, Ca, U)_{1,27} (Nb, Ta, Ti, Fe)_2 (O_{5,40}, OH_{0,60}) (OH) \cdot 1,13H_2O$. Установлено, что обручевит является сильногидратированной урано-иттриевой разновидностью пирохлора, образовавшейся в поздние стадии замещения пегматита. Г. Воробьев

70378. Химический состав пирохлора и изоморфные замещения в молекуле $A_2B_2X_7$. Бородин Л. С., Назаренко И. И., Геохимия, 1957, № 4, 278—295

Приведены хим. состав пирохлора на основании 19 анализов (частично по литературным данным) и результаты кристаллохим. пересчета этих анализов (кол-во атомов по группам). Построены графики зависимости содержания F от величины дополнительной гидратации и содержания «Ti» (Ti, Zr, Fe, Mg и Al) от «Ca_{TR}» (Ce, Th и U). Общая ф-ла пирохлора из различных генетич. типов месторождений $A_{2-x}B_2 (O, OH, F)_7$. Отступления от теоретич. ф-лы $A_2B_2X_7$ обусловлены дефицитом части катионов в группе A, являющимся результатом либо генезиса пирохлора — вхождения в его кристаллич. решетку U, Th и других высоковалентных катионов (первичный дефицит), либо процессов его позднейшего изменения — гидратации (вторичный дефицит). Наличие в составе минерала группы OH вызвано преимущественно процессами вторичного изменения, при которых (OH) → O, F в анионной группе. В наиболее измененных разностях пирохлора F отсутствует. Вхождение в решетку U, Th и Ce происходит в результате замещения Na. При этом увеличивается и кол-во Ca^{2+} (замещение Na ← Ca). Общий характер изоморфных замещений в молекуле пирохлора связан с соотношением между Ca и Na. Особенности состава пирохлора зависят от степени щелочности той среды, где происходит его кристаллизация. В условиях процессов природного минералообразования не реализуется изоморфный ряд пирохлор — микролит, что в значительной степени определяется различием в геохим. поведении Nb и Ta, концентрирующихся либо в различных генетич. типах месторождений, либо на разных стадиях минералообразования в ходе отдельных процессов. С. Теплицкая

70379. К исследованию люминесцирующих включений в слюдах. Толстихина К. И., Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии АН СССР, 1957, вып. 17, 53—56

Методом люминесцентного анализа изучались включения в слюдах, не обнаруживаемые при дневном свете. Изучено до 350 проб, из которых 150 содержат включения. По данным спектрального, рентгенохим. и колич. люминесцентного анализов показана связь между характером свечения включений и содержанием в них микроэлементов. Во всех слюдах белое свечение вызвано присутствием SiO_2, а голубое — Ca. Включения в биотитах имеют только белое свечение; в них обнаружены Ca, Ba, Mn и в некоторых Li, Zn, Ni, Pb и следы Be, Sn, Ca. Включения во флогопитах люминесцируют белым, зеленым и некоторые голубым цветом; они содержат Ca, Ba, Mn и в единичных случаях Cu, Pb, Sr, Ni, Co. Включения мусковитов имеют зеленое, голубое, красное, оранжевое и белое свечение. Уменьшение содержания Be и Sn приводит к исчезновению красного и оранжевого свечения. Содержание U в слюдах колеблется в пределах $2—8 \cdot 10^{-6}$%. И. Задорожный

70380. Люцонит, фаматинит и некоторые родственные минералы. Гейнс (Luzonite, famatinite and some related minerals. Gaines Richard V.), Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 11—12, 786— (англ.)

Изучен ряд твердых р-ров с крайними членами — люцонитом и фаматинитом. С помощью рентгенографич., хим. и микроскопич. анализов исследованы синтетич. люцонит Cu_3AsS_4 (I), люцонит из Филиппин (II), люцонит-фаматинит из Невады (III), фаматинит из Аргентины (IV) и синтетич. фаматинит Cu_3SbS_4 (V). Кристаллы массивные и тонко граненные, длина $\leqslant$ 2 *мм*, цвет густо-розово-коричневый, блеск металлич., опаковый, слабый плеохроизм, сильный анизотропизм, как правило, наблюдается двойникование. Спайность по (101) и (100), твердость ~3,5. Уд. вес: II 4,380 (вычислено 4,438), **IV** 4,635 (вычислено 4,660). Структура кристаллов близка к халькопириту, группа $I\bar{4}2m$. I *a* 5,290, *c* 10,465, *c* : *a* 1,978; **V** *a* 5,38, *c* 10,76, *c* : *a* = 2,000. Хим. состав (в %): I Cu 48,42, As 19,02, S 32,56, сумма 100,00. V Cu 43,27, Sb 27,63, *S* 29,10, сумма 100,00. Пределы хим. состава (для **II**, **III**, и **IV**, в %): Cu 42,98—48,32, Sb 1,48—24,36, As 3,31—17,35, S 28,97—32,85. Спектральный анализ **IV** дополнительно обнаружил: Al, Ca, Ti, Si $1 \cdot 10^{-2}$—$1 \cdot 10^{-1}$%, Mg, Na, K, Bi, Mn, Zr, Pb, Cr, Mo, V, Nb, Ta, Ag, Au, Ba $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$%.

Р. Хмельницкий

70381. **Идентичность пильбарита с торогуммитом и казолитом. Х о н е й** (Identity of pilbarite with thorogummite and kasolite. H o n e a R u s s e l l M.), Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 11—12, 908—910 (англ.)

Кратко сообщается о результатах оптич. и рентгенографич. исследований 2 образцов пильбарита из коллекций американского и австралийского музеев. На основании литературных и эксперим. данных сделан вывод, что пильбарит представляет собой смесь примерно равных кол-в торогуммита и казолита.

Р. Хмельницкий

70382. **Обзор новых минералов. Г и й м е н, П е р м е н ж а** (Revue des espèces minérales nouvelles. G u i l l e m i n C., P e r m i n g e a t F.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, **80**, № 7, 378—389 (франц.)

70383. **Бикитаит ($LiAlSi_2O_6 \cdot H_2O$) — новый минерал из Южной Родезии. Х е р л б у т** (Bikitaite, $LiAlSi_2O_6 \cdot H_2O$, a new mineral from Southern Rhodesia. H u r l b u t C o r n e l i u s S., J r), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 11-12, 792—797 (англ.)

Микроскопическим, рентгенографич., термич. и хим. методами исследован новый минерал, обнаруженный в эвкриптите из богатых Li пегматитов Бикита. Минерал образует мелкокристаллич. агрегаты — от бесцветных до белых. Уд. в. 2,34 (измерено), 2,29 (вычислено); твердость 6. Сингония моноклинная, a_0 8,63, b_0 4,95, c_0 0,64 A, β 114°34′, $a_0 : b_0 : c_0$ 1,743 : 1 : 1,543. Пространственная группа $P2_1/m$. Двуосный (−), n_g 1,510, n_m 0,521, n_p 1,523, $2V$ 45°. Хим. состав (в %): SiO_2 55,79, Al_2O_3 26,68, Fe_2O_3 0,07, Li_2O 6,51, Na_2O 0,10, K_2O 0,17, MgO 0,33, H_2O 9,82, сумма 99,47. Назван бикитаитом по месту нахождения. Р. Хмельницкий

70384. **Гётценит и комбеит — два новых силиката из Бельгийского Конго. С а х а м а, Х ю т е н е н** (Götzenite and combeite, two new silicates from the Belgian Congo. S a h a m a T h. G., H y t ö n e n K a i), Mineral. Mag., 1957, 31, № 238, 503—510 (англ.)

Минералы обнаружены в нефелините из потухшего вулкана Шахеру, Северное Киву. Кристаллы гётценита (I) достигают 0,5 *мм*, кристаллы комбеита (II) — в пределах десятых долей *мм*. Оба бесцветны, со слабым двойным лучепреломлением. **I** триклинный, **II** ромбоэдрич. Коэф. преломления **I** α 1,660, β 1,662, γ 1,670; II $\varepsilon \approx \omega \approx$ 1,598. I $2V = 52°$ (+), *a* 10,93, *b* 7,32, *c* 5,74 A; II пространственная группа $R3m$, $R32$ или $R\bar{3}m$, одноосный (+), *a* 10,43, *c* 13,14. Уд. вес **I** 3,138, II 2,844. Приведены результаты рентгеноструктурного анализа. Хим. состав (I и II соответственно): SiO_2 32,50; 49,78; TiO_2 9,72; 0,32; ZrO_2 отсутствует; 0,44; Al_2O_3 4,26; 2,45; Fe_2O_3 0,35; 1,86; FeO 0,45; 0,54; MnO 0,07; 0,58; MgO 0,29; 0,41; CaO 41,80; 22,68; BaO 0,09; 0,09; SrO 0,00; 0,00; Na_2O 4,85; 16,14; K_2O 0,14; 1,18; P_2O_5 0,01; 0,02; CO_2 0,00; 0,00; F 8,33; 1,87; Cl 0,15; 0,30; SO_3 0,19; 0,19; H_2O+ 0,26; 1,39; H_2O- 0,14; 0,42; сумма (с поправкой — O = 3,54) 100,06; 99,80. Качеств. спектральный анализ не обнаружил в **I** Ce, Yt, Cb, Sr, TR и во **II** TR. Ф-лы: **I** $5Ca(Si, Ti)O_3 \cdot (Na, Ca, Al)_2F_{3 \cdot 5}$ **II** $Na_4(Ca, Al, Fe)_3Si_6O_{16} \cdot (OH, F)_2$. **I** отнесен к ряду ринкита, **II** не имеет аналогов, но формально сходен с эвдиалитом. **I** назван в честь немецкого путешественника фон Гётцена, впервые совершившего в 1894 г. восхождение на вершину Шахера, **II** в честь французского геолога Комба — сотрудника Геологической службы Уганды. Р. Хмельницкий

70385. **Редкие элементы в изверженных горных породах. (К итогам симпозиума по геохимии редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса). Г и н з б у р г А. И., Ф е л ь д м а н Л. Г., С т а в р о в О. Д.,** Сов. геология, 1958, № 4, 170—178

70386. **Сравнение величин Rb^{87}— Sr^{87} возрастов красных гранитов из комплекса Бушвельд [Южная Африка] по измерениям валовых проб пород и выделенных минеральных фракций. Ш р е й н е р** (Comparison of the $^{87}Rb \rightarrow {}^{87}Sr$ ages of the red granite of the Bushveld complex from measurements on the total rock and separated mineral fractions. S c h r e i n e r G. D. L.), Proc. Roy. Soc., 1958, **A245**, № 1240, 112—117 (англ.)

Исследованные пробы гранитов взяты из четырех точек, находящихся в 10—50 *км* друг от друга. Для каждой из проб проводился анализ в целом и выделенной фракции полевого шпата (кроме этого, из одной пробы выделен также биотит). Пределы изотопного состава Sr (по 9 образцам): Sr^{88} 0,3726—0,8196, Sr^{87} 0,0810—0,5810, Sr^{86} 0,0437—0,0943. Содержание (по 9 образцам, в %): Rb^{87} $2,64 \cdot 10^{-3}$—$6,02 \cdot 10^{-2}$, Sr 2,1—$9,99 \cdot 10^{-3}$, радиогенный Sr $7,12 \cdot 10^{-5}$—$1,66 \cdot 10^{-3}$. Возраст 2,21—2,65 млрд. лет (при величине периода полураспада Rb^{87} $6,3 \cdot 10^{10}$ лет). Среднее значение возраста 2,41 млрд. лет или 1,92 млрд. лет (период полураспада Rb^{87} $5,0 \cdot 10^{10}$ лет). Величины возраста, полученные при анализе различных проб гранита, совпадают в пределах ошибки друг с другом и с величинами возраста, полученными при анализе минералов.

Р. Хмельницкий

70387. **Предварительные итоги изучения радиоактивности горных пород Северного Кавказа и их значение для некоторых проблем петрологии. А ф а н а с ь е в Г. Д., Ц е й т л и н С. Г.,** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1958, № 3, 16—30

На основании исследования 30 образцов валовых пород (ВП) и 9 минер. фракций (МФ) приведены данные по радиоактивности и некоторым хим. особенностям горных пород магматич. комплексов. Пределы содержания (в %): гранитоиды Урупского магматич. комплекса, каледонские (возраст 300—350 млн. лет), ВП SiO_2 66,08—75,66, K_2O 0,18—1,20, Na_2O 4,77—5,48, Ra 0,9—$1,7 \cdot 10^{-10}$, Th 9—$16 \cdot 10^{-4}$, U 2,6—$5 \cdot 10^{-4}$, МФ Ra $1,8 \cdot 10^{-9}$—$1,18 \cdot 10^{-8}$, Th $1,4 \cdot 10^{-2}$—$1,8 \cdot 10^{-1}$, U $5,3 \cdot 10^{-3}$—$3,5 \cdot 10^{-2}$; гранитоиды глубинной фации комплекса Главного хребта, верхнепалеозойские (200 млн. лет), ВП — K_2O 3,41—4,92, Na_2O 2,93—3,37, SiO_2 70,26—77,37, Ra 1,2—$1,5 \cdot 10^{-10}$, Th $7,13 \cdot 10^{-4}$, U 3,5—$5 \cdot 10^{-4}$; малые интрузии гипабиссальной фации верхнего палеозоя (180—200 млн. лет), ВП — SiO_2 56,02—77,02, K_2O 2,38—4,74, Na_2O 2,79—3,79, Ra $1 \cdot 10^{-10}$—$2,6 \cdot 10^{-8}$, Th $1,4 \cdot 10^{-3}$—$2,8 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-4}$—$7,6 \cdot 10^{-2}$; мезозойский комплекс, посленижнеюрский (110—120 млн. лет), ВП — SiO_2 47,60—71,25, K_2O 0,63—4,37, Na_2O 3,35—5,12, Ra 0,5—$3,0 \cdot 10^{-10}$, Th 7—$18 \cdot 10^{-4}$, U

1,5—9 · 10⁻⁴; МФ — Ra 8,3 · 10⁻⁹, Th 3,5 · 10⁻¹, U 2,4 · 10⁻²; кайнозойский комплекс интрузий и экструзий (70—50 млн. лет), ВП — SiO_2 68,08—71,36, K_2O 2,75—4,37, Na_2O 3,28—3,72, Ra 1,2—2,7 · 10^{-10}, Th 9—23 · 10^{-4}, U 3—8 · 10^{-4}; МФ — Ra 7,3 · 10^{-8}, Th 2,4 · 10^{-1}, 2,12 · 10^{-1}; третичные экструзии и эффузии (30 млн. лет), ВП — SiO_2 66,35—68,53, K_2O 4,80—5,46, Na_2O 3,60—5,32, Ra 1,1—8,0 · 10^{-10}, Th 1,3—1,6 · 10^{-3}, U 3—24 · 10^{-4}; МФ — Ra 2,4—5,8 · 10^{-9}, Th 1,10—1,30 · 10^{-2}, U 7,0 · 10^{-3}—1,7 · 10^{-2}; верхнетретичные — четвертичные эффузии и экструзии, ВП — SiO_2 66,28—73,32, K_2O 3,96—4,98, Na_2O 3,17—3,64, Ra 3,1—4,0 · 10^{-10}, Th 2,9—4,3 · 10^{-3}, U 1,0—1,2 · 10^{-3}; МФ — Ra 9,5 · 10^{-8}—1,0 · 10^{-7}, Th 1,23—1,50, U 2,8—2,9 · 10^{-1}. Сделан вывод, что главнейшими условиями, которые в значительной мере определяют неравномерность содержания радиоактивных элементов в магматич. горных породах единой структурно-геол. области, являются: 1) тип магматич. ассоциаций; 2) петрохим. характер магмы и кристаллизующихся из нее пород; 3) геол. условия превращения магмы в горные породы, 4) влияние вмещающей среды на обогащение магмы радиоактивными элементами на пути ее движения в верхние структурные этажи и в период ее кристаллизации в горную породу. Приведены некоторые замечания о значении исследования распространения радиоактивных элементов в горных породах для познания строения земной коры и процессов вулканизма. Р. Хмельницкий

70388. Роль основных и кислых жильных пород в образовании месторождений асбеста и талька. Меренков Б. Я. В сб.: Методы исслед. минеральн. сырья. М., Госгеолтехиздат, 1957, 51—65

На месторождениях хризотил-асбеста, антофиллит-асбеста, талька, талькового камня и вермикулита широко распространены жильные горные породы как кислого, так и основного состава. К основным относятся габбро-пегматиты, роговообманковые пегматиты, диабазовые порфириты, микрогаббро, спессартиты, плагиоклазиты и плагиоаплиты. Они связаны с перидотитовыми массивами и представляют собой продукты дифференциации габбро-перидотитовой магмы. В группу кислых жильных пород входят жильный гранит, гранит-порфир, пегматиты, диорит-аплиты и кварцевые жилы. Они залегают в массе ультраосновных пород и нередко в зонах того или иного оруденения. Анализ взаимоотношений между жильным комплексом основных и кислых пород и вмещающих пород показывает, что они не играли какой-либо важной роли в оруденении (асбест, тальк и пр.), за исключением незначительного проявления вермикулитизации, хлоритизации, оталькования, карбонатизации и окремнения. По времени образования и пространственного положения все жильные породы, как правило, являются пострудными. В. Кудряшова

70389. Генетическое и структурное изучение трубкообразных тел щелочных пород с карбонатитами. Барбоза (Alakaline pipes with carbonatite genetic and structural considerations. Barbosa Octavio), Anais Acad. brasil. cienc., 1957, 29, № 3, 369—372 (англ.)

В Бразилии часто встречаются трубки щел. пород с карбонатитами в виде штокообразных тел, круглых и радиальных даек и жил брекчий. В процессе фенитизации (ощелачивании или фельдшпатитизации) вмещающих пород исчезает или резко уменьшается кол-во кварца, биотит замещается Na-пироксенами, полевые шпаты перекристаллизовываются, появляется нефелин или кальцит гипидиоморфной структуры. Намечается закономерное вертикальное распределение в трубках карбонатитов, якупирангитов, йолитов, зернистых фенитов, иногда ассоциирующихся с ультраосновными породами. Эти породы кристаллизовались из щел. дифференциатов базальтовой магмы, долгое время разделяющейся в подземных пустотах в условиях насыщения CO_2 и парами воды. Г. Волков

70390. Ассимиляционная зональность в гранитоидах Верхнеугамского массива. Баталов А. Б., КазССР Ғылым. Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1957, вып. 4 (29), 49—61

Верхнеугамский гранитный плутон контактирует с карбонатными осадками нижнего карбона и частично с известково-туфогенными отложениями среднего карбона; он образует мощные зоны ороговикования и скарнирования и имеет ясно выраженное зональное строение, характеризующееся общим повышением основности пород от центра к периферии массива. Центральная часть сложена биотитовыми гранитами с редкими фенокристами полевых шпатов. К периферии интрузива кол-во плагиоклаза и темно-цветных минералов постепенно повышается. Породы эндоконтактовой зоны отвечают по составу гранодиоритам и имеют крайне изменчивый состав и структуру. Здесь намечаются переходы, с одной стороны, к адамеллитам, с другой — к тоналиту и кварцевому диориту. Хим. анализы отдельных проб одной и той же породы показывают непостоянство, а сопоставление анализов различных типов пород устанавливает закономерное возрастание содержания Al_2O_3, CaO, MgO, Fe (валовое), FeO и убывание SiO_2, K_2O, частью Na_2O. Приводятся хим. анализы и их пересчеты по методу А. Н. Заварицкого для гранита (среднее из 7), адамеллита (среднее из 3) и гранодиорита (среднее из 10). Обогащение исходной гранитной магмы Ca, Mg и Fe происходило за счет ассимиляции вмещающих пород на месте становления интрузии и частично (Fe) на глубине. Обилие в породах краевых зон роговой обманки, апатита, турмалина и в экзоконтактах скаполита указывает на важную роль в процессах ассимиляции летучих компонентов. В. Кудряшова

70391. О граните из Мон-Луи (Восточные Пиренеи). Отран, Гитар (Sur le granite de Mont-Louis (Pyrénées-Orientales). Autran Albert, Guitard Gérard), Bull. Soc. géol. France, 1957, 7, № 1-3, 245—270 (франц.)

Гранитные породы залегают в виде массива неправильной формы между глазковыми гнейсами (внизу) и палеозойской толщей слюдяных сланцев (вверху). Верхняя часть массива гомогенная, нижняя — гетерогенная — гранитизирует гнейсы. Отмечены 3 петрографич. типа пород: кварцевые диориты, гранодиориты и лейкократовые граниты (приведены хим. анализы). На основании ряда наблюдений автор приходит к заключению, что массив является посттектонич. и образовался в статич. условиях. Петрографич. анализ показывает эволюцию во времени в виде двух последовательных фаз: 1) привнос Si и в особенности Na с выделением Fe, Mg, Ti и K; 2) более поздняя фельдшпатизация K (микроклинизация). В. Красинцева

70392. Структура и петрология интрузивного тела в районе озера Карибу, Онтарио (Канада). Фридман (Structure and petrology of the Caribou Lake instrusive body, Ontario, Canada. Friedman Gerald M.), Bull. Geol. Soc. America, 1957, 68, № 11, 1531—1564 (англ.)

В гранитах и гранито-гнейсах находится интрузивное тело, сложенное ультраосновными породами, порфирами и гранитными пегматитами. Состав пикрита, оливинового норита, норитов и амфиболита по данным 6 хим. и 7 спектральных анализов (в %) соответственно: SiO_2 42,66; 46,24; 50,66—52,05; 51,11; Al_2O_3 9,94; 16,46; 17,28—19,51; 20,70; Fe_2O_3 3,91; 2,00; 1,09—1,77; 1,17; FeO 6,72; 9,25; 6,11—7,45; 5,68; MgO 24,8; 15,28; 7,26—8,76; 4,71; CaO 5,67, 7,51; 9,08—10,48; 8,... Na_2O 0,91; 1,73; 2,50—3,06; 4,21; K_2O 0,22; 0,24; 0,2...

0,37; 1,29; H_2O^+ 4,28; 0,55; 0,19—0,22; 0,77; H_2O^- 0,23; 0,06; 0,02—0,10; 0,06; CO_2 0,06; 0,14; 0,11—0,38; 0,03; TiO_2 0,29; 0,35; 0,20—0,45; 0,76; P_2O_5 0,03; 0,04; 0,02—0,04; 0,12; MnO 0,16; 0,16; 0,12—0,15; 0,11; S 0,13; 0,14; 0,10—1,12; 0,14; Cl 0,06; 0,02; 0,02—0,03; 0,01; B 0,004; 0,001; 0,001; 0,001; Cr 0,310; 0,007; 0,006—0,090; 0,014; Ni 0,080; 0,030; 0,003—0,014; 0,007; Co 0,009; 0,007; 0,002—0,005; 0,003; Cu 0,009; 0,008; 0,001—0,005; 0,003; V 0,006; 0,003; 0,004—0,016; 0,009. Произведены полуколич. спектральные анализы образцов окисленного сульфидного оруденения и гранитного пегматита. Установлено увеличение отношения Fe : Mg, Na — Si : : Ca — Al и уменьшение содержания Ni, Cu и Cr в направлении с востока на запад. Обсуждается в связи с этим направление подводящего интрузивного канала.
Г. Воробьев

70393. **Результаты предварительных геохимических исследований краковских магматических пород.** **Михалек, Жабинский** (Wyniki wstępnych badań geochemicznych krakowskich skał magmowych. Michałek Zbigniew, Żabiński Witold), Biul. Inst. geol., 1957, **4**, № 115, 149—166 (польск.; рез. русск., англ.)

Приводятся результаты определения содержания некоторых редких элементов в излившихся породах окрестностей Кшешовиц (в %): мелафиры (4 образца): Cu 0,006—0,0075, Ni 0,010—0,011, Cr 0,013—0,014, V 0,014—0,016, Pb 0,001; диабазы (2 образца): Cu 0,005—0,006, Ni 0,008—0,011, Cr 0,007—0,010, V 0,011—0,013, Pb 0,002; порфиры (4 образца): Cu 0,003—0,004, Ni 0,003—0,004, Cr 0,001—0,0015, V 0,003—0,004, Pb 0,0025—0,003. Mo содержится в незначительных кол-вах (<0,00015). Отмечается зависимость содержания редких элементов от основности породы (уменьшение содержания Cu, Ni, Cr, V и увеличение содержания Pb от мелафиров порфинам). Установлено, что мелафиры и диабазы отличаются меньшей конц-ией Cu, Ni, Cr и V, чем типичные излившиеся породы из семейства габбро; порфиры же содержат этих элементов больше, чем типичные излившиеся породы из семейства гранита, что свидетельствует о близком родстве краковских магматич. пород, относящихся к одной магме диоритового типа.
А. Егоркин

70394. **Пироксены ранней и средней стадий кристаллизации интрузии Скергор, Восточная Гренландия.** **Браун, Винсен, Браун** (Pyroxenes from the early and middle stages of fractionation of the Skaergaard intrusion, East Greenland. Brown G. M., Vincent E. A., Brown P. E.), Mineral. Mag., 1957, **31**, № 238, 511—543 (англ.)

Приведены результаты хим. и кристаллооптич. исследования. Из пород разных уровней интрузии от краевых ее зон до высоты 2000 *м* было выделено 9 авгитов, 3 пижонита и 1 ортопироксен. Хим. состав этих пироксенов (в %): SiO_2 49,73—53,6, Al_2O_3 1,3—3,22, Fe_2O_3 0,7—1,7, FeO 4,54—27,0, MnO 0,13—0,43, MgO 9,40—28,7, CaO 2,0—20,54, Na_2O 0,1—0,65, K_2O 0,02—0,1, TiO_2 0,42—1,31, Cr_2O_3 < 0,01—0,42. В процессе кристаллизации магмы в богатых Ca разностях этот элемент замещается Fe^{2+}, а затем Mg — Fe^{2+}. При этом кол-во Ca уменьшается до 35%. В обедненных Ca пироксенах Mg замещается Fe^{2+}. Содержание Ca при этом постоянно и составляет 9% от суммы Ca + Mg + Fe. В процессе дифференциации магмы кол-во Al уменьшается. Богатые Ca пироксены обогащены также Al, Fe^{3+}, Ti, Na и Cr.
Г. Волков

70395. **Щелочные породы окрестностей с. Перги на Волыни.** **Беспалко Н. А.** (Лужні породи околиць с. Перги на Волині. Безпалько Н. А.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, **16**, № 14, 171—178 (укр.; рез. русск.)

Проведены минералогич. исследования щел. сиенитов (эгиринового, арфведсонитового, биотитового, окварцованного сиенита и мономинер. сиенитового аплита), приуроченных к северной части Сущано-Пержанской зоны разлома. Образование этих пород вызвано глубоким воздействием щел. метасоматоза на катаклазиты и милониты в результате интенсивной циркуляции постмагматич. р-ров. Под воздействием высокотемпературных гидротерм и пневматолитов образовались окварцованные сиениты с повышенной конц-ией редких элементов. Приведен хим. состав мономинер. сиенитового аплита, арфведсонитового и окварцованных сиенитов. Для последних приведены также результаты качеств. спектрографич. анализа.
Т. Ионас

70396. **Геологическое строение и кристаллические породы района верхнего течения р. Уборть.** **Добрянский Ю. Э.** (Геологічна будова та кристалічні породи району верхньої течії р. Уборті. Добрянський Ю. Є.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, **16**, № 14, 139—150 (укр.; рез. русск.)

По характеру взаимоотношения между магматич. породами и метаморфич. толщей, направлению структур течения в гранитных телах, минерально-петрографич. (железистость биотита и облик циркона) и петрохим. особенностям исследованные гнейсово-мигматитовые поля Волыни отнесены к ряду тектоно-магматич. комплексов. Приведены хим. анализы (в том числе по литературным данным) пород житомирско-кировоградского типа, осницкого комплекса, граносиенитов и гранитов коростенского типа.
Т. Ионас

70397. **Предварительное изучение зоны радиоактивного изменения пегматитов в Кобокобо, Киву [Бельгийское Конго].** **Ван-Вамбеке** (Étude préliminaire de la zone d'altération radioactive de la pegmatite de Kobokobo (Kivu). Van Wambeke L.), Bull. Soc. belge géol., 1957, **66**, № 2, 268—276 (франц.)

Исследовались эксплуатирущиеся на берилл и колумбит-танталит, пегматиты. Минералогич. состав: ортоклаз, альбит и кварц; центральные зоны богаты мусковитом; имеются небольшие кол-ва амблигонита, гётита, уранового цитролита, отунита; более редок ураниниг. В зоне выветривания отмечены повышенная радиоактивность (>0,5% U_3O_8) и наличие Al и U. В поверхностной зоне выветривания U находится в рассеяннном состоянии в окисных минералах или в форме тонких включений вторичных U-минералов. Отмечено свойственное U вхождение в фосфаты Al (цёрулеолактит и эвансит). Краткая характеристика редких минералов зоны радиоактивного изменения: 1. Баррандит, занимающий промежуточное место между варисцитом ($AlPO_4 \cdot 2H_2O$) и штренгитом ($FePO_4 \cdot 2H_2O$); спектральные анализы показали большое содержание Fe, меньше Mg, U (0,55% U_3O_8) и Al; радиоактивность железосодержащей части обусловливается небольшими включениями вторичного минерала, содержащего U. 2. Литиофорит $(LiAl)MnO_3H_2O$: сопутствующие элементы — Fe (<5%), U (0,5% U_3O_8), Sr, As и Pb (<1%); содержание Li_2O 1,3%. 3. Цёрулеолактит урансодержащий ($Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 4H_2O$): Fe и Mn присутствуют как примеси; содержание U_3O_8 ~ 0,5%. 4. Эвансит — водн. фосфат Al с большим содержанием U (>5%), Pb ~ 0,1%, As <0,4%, Fe 1—2%; частный хим. анализ показал (в %): Al_2O_3 38,36, P_2O_5 12,7, H_2O 38,2, UO_3 6,9. 5. Турмалин — относится к разнообразным шерлитам, содержащим Mn и Zn; Fe — повышенное содержание, Mn ~ 2%, Zn ~ 2%. 6. Урановый циртолит — обычно сопровождается коломбит-танталитом; уд. в. 3,86; второстепенные компоненты: U, Th, V, Sr, Pb, Fe, Hf; содержание U ~ 2%, Th ~ 0,1%, Hf : Zr = 0,096.
М. Кофман

70398. **Геохимическое изучение гранитных пород. VI. Распределение меди в гранитных породах Японии.** **Курода** (Kuroda Rokuro), Нихон кагаку дзас-

си, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 1, 141—148 (японск.)

Определено содержание Cu в 164 образцах гранитных пород Японии. В 48 образцах пород вкрапленного типа содержание Cu $3 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3}$%, среднее $1,15 \cdot 10^{-3}$, в том числе среднее для 11 образцов от гранитов $7,5 \cdot 10^{-4}$, для 31 образца гранодиоритов $1,23 \cdot 10^{-3}$ и 4 образцов кварцевых диоритов $1,62 \cdot 10^{-3}$%. Таким образом, в гранитах Cu меньше, чем в гранодиоритах, а в кислых глубинных породах содержание Cu увеличивается с увеличением кол-ва цветных минералов (особенно биотита). Между Pb и Cu в гранитах вкрапленного типа отмечена обратная зависимость. Определено также содержание Cu в гранитах смешанного типа и породах, близких к ним по образованию. В метаморфич. зоне Хидака среднее содержание Cu уменьшается в порядке: аргиллиты-роговики 5,18, биотитовые гнейсы 2,93, мигматиты 1,47. В метаформич. зоне Рёка (район Янаи) приконтактовые аргиллиты ($2,7—11 \cdot 10^{-3}$, среднее $5,52 \cdot 10^{-3}$) также содержат больше Cu, чем роговики ($0,8—2,6 \cdot 10^{-3}$, среднее 0,8—2,6) и биотитовые гнейсы ($1,9—2,3 \cdot 10^{-3}$, среднее $2,1 \cdot 10^{-3}$). Таким образом, Cu уходит по мере развития метаморфич. процесса. Однако в той же зоне Рёка в среднем течении р. Тэнрю наблюдается почти обратное явление, когда в аргиллитах и роговиках содержание Cu ($0,2—1,8 \cdot 10^{-3}$, среднее $7,4 \cdot 10^{-4}$ %) меньше чем в гнейсах ($0,7—3,0 \cdot 10^{-3}$, среднее $1,9 \cdot 10^{-3}$%), что повидимому, связано со значительной разницей в кол-ве Cu в аргиллитах для обоих районов. В гранитной части полосатых гнейсов содержание Cu более низко ($0,1—1,0 \cdot 10^{-3}$, среднее $5,9 \cdot 10^{-4}$%), чем в гнейсовой части ($0,9—8,8 \cdot 10^{-3}$, среднее $3,29 \cdot 10^{-3}$%). В гранитных породах, вмещающих эпидиабаз, и, по-видимому, происшедших из него, содержание Cu ($0,3—1,3 \cdot 10^{-3}$, среднее $7,3 \cdot 10^{-4}$%) составляет $^1/_2$—$^1/_5$ содержания Cu в эпидиабазе ($0,9—2,4 \cdot 10^{-3}$, среднее $1,6 \cdot 10^{-4}$). В последнем Cu довольно мало для основной породы; это связано с улетучиванием меди в процессе смешанного образования эпидиабаза. Содержание Cu в роговой обманке и вмешающем ее граните колеблется в значительных пределах, что затрудняет сравнение. В районе плоскогорья Абукума оно составляет в роговой обманке $1,3—3,8 \cdot 10^{-3}$% (среднее $2,55 \cdot 10^{-3}$%), в граните $0,3—2,4 \cdot 10^{-3}$ (среднее $1,78 \cdot 10^{-3}$%), но в большей части проб $1,8—2,4 \cdot 10^{-3}$%, что значительно больше, чем в гранитах вкрапленного типа того же района. Часть V см. РЖХим, 1957, 74210. Л. Левин

70399. Редкие земли и торий в линдоките. Батлер (Rare earths and thorium in lyndochite. Butler J. R.), Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 9-10, 671—676 (англ.)

Приведены результаты определения TR в линдоките, относимом ранее к группе эвксенита. Минерал был обнаружен в пегматитовой дайке в районе Тауншип (графство Ренфру, Онтарио, Канада), где он замещает колумбит с характерными для этого границами; блеск хороший, бледный серовато-белый цвет в отраженном свете, при скрещенных николях — изотропный и обладает сильными желтовато-коричневыми рефлексами. Метод определения TR — химический, а некоторых из них — спектральный. Распределение этих элементов следующее (в %): $Sc_2O_3 < 0,1$, Y_2O_3 13,1, La_2O_5 1,5, CeO_2 13,5, Pr_6O_{11} 1,69, Nd_2O_3 17,0, Sm_2O_3 4,40, Eu_2O_3 0,1, Gd_2O_3 5,41, Tb_4O_7 0,50, Dy_2O_3 2,94, Er_2O_3 1,09, Tu_2O_3 0,48, Yb_2O_3 1,20, Lu_2O_3 0,20, ThO_2 33,80, сумма 96,81. Всего минерал содержит 10,77% ThO_2 и 21,05% TR. Высокое кол-во ThO_2, избыток цериевой группы TR по отношению к иттриевой — все это характерно для минералов группы эшинита. Однако рентгенограммы нагретого линдокита сходны с рентгенограммами эвксенита в таком же состоянии. Очевидно его можно рассматривать как цериевую обедненную U и Th разность эвксенита, химически аналогичную эшиниту. Г. Волков

70400. О гидрослюде из пегматитов Волыни. Цыганов Е. М., Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, **1**, № 1, 127—132

См. РЖХим, 1958, 17415.

70401. О содержаниях рубидия в бериллах пегматитовых жил Кольского полуострова. Боровик-Романова Т. Ф., Соседко А. Ф., Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 3, 534—536

Методом спектрального анализа определялся Rb в 12 бериллах Кольского полуострова. Спектрограммы снимались на спектрографе ИСП-51; использовались линии 7800,23 и 7947,60 А. Содержание Rb в бериллах колеблется в пределах $3,3 \cdot 10^{-3}—1,1 \cdot 10^{-1}$%. Для Северо-Кольского пегматитового пояса характерно низкое содержание Rb ($<3,3 \cdot 10^{-3}$%). В бериллах из зональных пегматитовых жил содержание Rb увеличивается от контактовой зоны к центру с $1,8 \cdot 10^{-2}$ до $1,1 \cdot 10^{-1}$%. Низкие содержания калия (0,05%) наблюдались в бериллах из пегматитовых жил, лишенных минералов с редкими элементами, а более высокие (до 0,5% K) — из редкометальных пегматитовых жил. Отношение Rb : K для 1-го случая $\leqslant 0,07$, для 2-го 0,22—0,30. Пределы отношения Rb : Cs 0,024—0,058. Предполагается, что K и Rb в бериллах замещает Cs. В. Лебедев

70402. Новые данные о геологии и минералогии Эмельджакского флогопитового месторождения (Южная Якутия). Галюк В. А., Тр. Моск. геол.-развед. ин-та, 1957, **31**, 102—129

В геол. строении месторождения принимают участие глубоко метаморфизованные архейские породы первично-осадочного и магматич. происхождения. Флогопитовые тела приурочены главным образом к биотит-пироксен-амфиболовым гнейсам и шпинель-диопсидовым и волластонитовым породам эмельджакского горизонта. В дополнение к петрографич. характеристикам этих пород приводится 1 хим. анализ шпинели и 2 — волластонита. Флогопитовые тела занимают секущее положение относительно вмещающих пород. Они образовались в результате метасоматич. р-ций между постмагматич. Ca — Mg-рами и боковыми породами метаморфич. толщи. Расчеты баланса в-ва проводятся на основе 17 хим. анализов по 4 типам реакционных зон флогопитоносных тел. Р-рами привносились MgO, F, P_2O_5, SO_3, H_2O, CO_2. На месторождении обнаружено ~ 30 минералов. Приводятся оптич. константы, хим. анализы и расчеты структурных ф-л для ведущих минералов (в скобках кол-во анализов): диопсида (4), флогопита (7), парагасита (4), скаполита (4), кальцита (2), апатита (1), циркона (2). Среди второстепенных минералов отмечены пренит, цеолиты, ортит, тремолит, гидроортит, анальцим, сульфиды Fe и Mo, ряд вторичных минералов. На основе парагенетич. ассоциаций, типоморфных особенностей и взаимоотношений минералов выделяется 4 стадии минерализации: диопсид-флогопитовая, сульфидная, цеолитная и гипергенная. В. Кудряшова

70403. Геохимические и минералогические исследования титансодержащих железных руд западного побережья Норвегии. Ельсвик (Geochemical and mineralogical investigations of titaniferous iron ores, west coast of Norway. Gjelsvik Tore), Econ. Geol., 1957, **52**, № 5, 482—498 (англ.)

Приведены описание геологии района, минералогич. состав, результаты хим. и спектральных анализов 7 образцов руд и выделенных из них магнетита и ильменита. Район месторождений сложен гнейсами различного состава, кварцитами, сланцеватыми мраморами. Все эти породы прорваны мелкими дайками

мономинер. основных пород. Хим. состав титанмагнетитов и ильменитов соответственно (в %): SiO_2 0,1—3,6, 0,1—0,3, TiO_2 0,5—14,6, 38,7—50,2, Fe_2O_3 44,1—71,8, 2,5—29,2, V_2O_3 0,1—1,0, <0,05—0,8, Cr_2O_3 < 0,05—1,9, <0,05—0,1, FeO 26,1—41,5, 30,1—46,5, MgO < 0,05—3,5, <0,05—6,6, MnO < 0,05—0,3, 0,1—0,9. Спектральный анализ дополнительно открыл ($n \cdot 10^{-4}$%) Cr < 35—13 000, <35—500, Ni < 80—1200, <80—320, Co < 75—300, 75—300, Cu 160—240, <40—80, V 600—7100, <30—5000, Mn 100—2100, 1100—7200. Геохим. особенности пород и руд (изобилие Mn, Fe^{+2}, недостаток V, отсутствие Cr и Ni) указывают, что они образовались в конце первой стадии дифференциации габброидной магмы. Метаморфизм проявился слабо в виде незначительного привноса Fe (образование альмандина) и K-метасоматоза (образование пертита). Г. Волков

70404. **Рассмотрение парагенетических соотношений в рудных месторождениях Гемеры. Варчек** (Prehlad paragenetických pomerov rudných ložísk Gemera. Varček Cyril), Geol. práce. SAV, 1957, № 46, 107—131 (словацк.; рез. нем.)

На основании литературных, эксперим. данных и частных сообщений рассмотрены гидротермальные рудные месторождения и генетически связанные с ними гемеридные граниты. Описаны 3 области, общий характер парагенеза, источники оруденения и роль геологич. среды. Возраст оруднения: средний триас — нижний миоцен. Р. Хмельницкий

70405. **Околорудные изменения в Чирагидзор-Тогалинском рудном поле. Алиев В. И.,** АзәрбССР Элмләр. Акад. аспирантларынын 5 Элми конфрансынын, эсәрләри, Тр. 5-й Научн. конференции аспирантов АН АзербССР, Баку, АН АзербССР, 1957, 86—97

Околорудные изменения пород выражены в переходе кварцевых порфиров во вторичные кварциты и связанные с ними высокоглиноземистые типы с диаспором, зуниитом (произведен хим. анализ), пирофиллитом, топазом, флюоритом и другими минералами. Эти породы развиты в висячих и боковых частях рудных тел. В лежачем боку находят только серицито-кварцевые и существенно кварцевые породы. Минер. ассоциации имеют в пространстве зональное расположение. Анализ подвижности компонентов, входящих в состав минералов, показывает, что образование вторичных кварцитов происходило в условиях кислой среды при участии сильных анионов (F^-, Cl^-). Лишь в периферийных частях ореолов околорудных изменений р-ры были щелочными или слабощелочными. Вторичные кварциты и высокоглиноземистые породы представляют собой гидротермально-метасоматич. образования, возникшие в результате взаимодействия глубинных р-ров с кварцевыми порфирами на поздней стадии вулканич. деятельности кварцпорфировой магмы. В. Кудряшова

70406. **Некоторые данные о гидротермальном метаморфизме на Алданских месторождениях горного хрусталя. Лазько Е. М.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезоптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 1, 51—57

См. РЖХим., 1958, 24575.

70407. **О серпентинитах Среднего Побужья. Лебедев** (Про серпентиніти Середнього Побужжя. Лебедев Ю. С.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 14, 163—169 (укр.; рез. русск.)

Изучены минералогич. и хим. состав и структурные особенности серпофитовых, хризотил-серпофитовых, антигорит-хризотиловых и баститовых серпентинитов, приуроченных к гипербазитовым проявлениям линейной ориентировки в зоне глубинных разломов. На основании повсеместного присутствия в серпентинитах брусита и реликтов оливина установлен апогарцбургитовый характер основной массы серпентинитов. Приведены результаты 2 хим. анализов этих пород. Т. Ионас

70408. **Основные типы месторождений исландского шпата Сибирской платформы. Киевленко Е. Я.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезоптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 1, 43—50

См. РЖХим., 1958, 17413.

70409. **К генезису серноколчеданных месторождений Ванклу-Арутюно-Гомерского рудного поля. Мартиросян Р. А.,** Мә'рузәләр. АзәрбССР Элмләр Акад., Докл. АН АзербССР, 1958, 14, № 3, 223—226 (рез. азерб.)

Названное рудное поле сложено осадочно-эффузивной толщей и кварцевыми порфирами среднеюрского возраста. Постмагматич. гипогенная минерализация проявилась в основном в кварцевых порфирах и в меньшей мере в вулканогенных породах. По мере падения т-ры гидротермальных р-ров наблюдается последовательное изменение минер. фаций: пирит-серицит-кварцевая сменяется серицит-пирит-кварц-хлорит-эпидотовой. Эта серия фаций вызвана процессами окварцевания, пиритизации, серицитизации, хлоритизации, эпидотизации, каолинитизации. Данные исследований метасоматич. новообразований позволяют установить ряд подвижности компонентов (в порядке понижения): H_2O, CO_2, S, K_2O, Na_2O, CaO, MgO, Fe, SiO_2, P_2O_5, Al_2O_3, TiO_2. Серноколчеданное оруденение приурочено к кварц-хлорит-эпидотовой фации в периферийных частях экзоконтакта кварцевых порфиров. В них содержание S не превышает 10%, в пирит-серицит-кварцевых породах 20—25%, в линзообразных сульфидных телах 40—45%. Сульфидное оруденение представлено вкрапленно-прожилковыми и линзовидными типами руд. Г. Волков

70410. **К вопросу о методах изучения околорудного метаморфизма на оловянных и полиметаллических месторождениях в связи с его поисковым значением. Константинов Р. М.,** Тр. Дальневост. политехн. ин-та, 1957, 46, № 1, 3—10

Одним из важнейших поисковых признаков Sn- и Pb-месторождений являются околорудные измененные породы. Эти изменения можно разделить на околожильные, приуроченные к экзоконтактам рудных тел, и гидротермальные, связанные с оруденением в пределах всего рудного поля. Представляют наибольший интерес для поисковика: хим. состав, парагенезис минералов и типоморфные минералы, указывающие на связь этих пород с оруденением. Отбор проб проводится профилями перпендикулярно контакту через 5—10 *см* в его зоне и через бо́льшие промежутки за его пределами. В ходе геологич. съемки масштаба 1 : 10 000—1 : 1000 следует изучить особенности метаморфизма и стадии его проявления с обязательным обследованием первичных материнских пород. Изучение особенностей всех типов метаморфизма позволит выделить из них тот, который наиболее близок к околожильным изменениям. При дальнейших исследованиях обращается внимание на те признаки, которые позволят отделить участки с околорудным метаморфизмом от похожих изменений, не связанных с оруденением. Г. Волков

70411. **Молибденовое оруденение в роговиках месторождения Тырныауз. Курдюков А. А.,** Изв. высш. учебн. заведений. Геол. и разведка, 1958, № 2, 83—93

Участок месторождения сложен песчано-сланцевой толщей, превращенной под воздействием эльджуртинских гранитов в биотитовые роговики. Здесь присутствует штокверк кварцево-молибденитовых жил, среди которых различают жилы с бедной вкрапленностью молибденита и с высоким содержанием Mo. Первые выполнены кварцем с примесью пироксена, амфибола,

молибденита. Вдоль них прослеживается осветленная зона, для которой характерно исчезновение биотита, появление сфена, развитие более основного плагиоклаза. Вторая группа приурочена к зоне неоднородных роговиков и скарнов. Здесь жилы выполнены кварцем, молибденитом и в меньшей степени карбонатом, флюоритом, апатитом. Молибденит развит либо вдоль зальбандов в виде оторочки, либо в краевых частях жил между зернами кварца. Околожильные изменения проявляются в виде развития щел. полевого шпата и обесцвечивания биотита (щел. метасоматоз). Г. Волков

70412. **Источники железа в пиритизированных боковых породах. Мак-Кинстри** (Source of iron in pyritized wallrocks. McKinstry Hugh), Econ. Geol., 1958, 52, № 7, 739—754 (англ.)

На основании обработки большого числа литературных аналитич. данных рассмотрено соотношение Fe в неизмененных и измененных породах Америки и других частей света. Сделан вывод, что содержание Fe при метаморфизме породы не изменяется и остается постоянным. Отклонение до 70% величины содержания Fe может быть следствием неудачного подбора образцов. Кол-во Fe^{3+} и уд. вес, как правило, уменьшаются при переходе от неизмененной части породы к измененной. Я. Хмельницкий

70413. **Исследование петрографии кульмских кремнистых сланцев. Хосс** (Untersuchungen über die Petrographie kulmischer Kieselschiefer. Hoss Hildegard), Beitr. Mineral. und Petrogr., 1957, 6, № 1, 59—88 (нем.)

Приведены описания разрезов кульмских кремнистых сланцев, состоящих из переслаивающихся лидитов, глинистых сланцев, кремнистых известняков и туфов в окрестностях Хосса (Германия). Породы были изучены кристаллооптич., рентгенометрич., спектральным и термич. методами. Хим. и спектральные анализы (в %): 1) темные лидиты (13 образцов) — SiO_2 82,6—88,1, Al_2O_3 4,4—7,2, Fe_2O_3 1,4—2,9, TiO_2 0,05—0,14, MnO 0,02—0,07, P_2O_5 0,03—0,09, CaO 0,1—0,3, MgO 0,5—1,4, Na_2O 0,4—0,9, K_2O 0,9—1,7, H_2O+ 1,9—2,6, H_2O- 0,2—0,5, C 0,10—1,50; 2) глинистые сланцы (6 образцов) — SiO_2 74,5—80,5, Al_2O_3 7,2—12,0, Fe_2O_3 2,4—6,4, TiO_2 0,12—0,28, MnO 0,04—0,12, P_2O_5 0,02—0,23, CaO 0,1—0,3; MgO 0,5—1,8, Na_2O 0,4—1,2, K_2O 1,4—2,8, H_2O+ 3,0—4,4, H_2O- 0,2—1,0, C 0,3—1,34; Ni $1,3\cdot10^{-2}$, V $2,7\cdot10^{-2}$, Co $1,5\cdot10^{-3}$, Cu $1\cdot10^{-2}$; 3) туфовые лидиты (2 образца) — SiO_2 89,3—89,6, Al_2O_3 4,3—4,7, Fe_2O_3 1,8—2,5, TiO_2 0,07—0,10, MnO 0,07—0,69, P_2O_4 0,08—0,09, CaO 0,3—0,4, MgO 0,2—0,2, Na_2O 1,2—1,2, K_2O 0,3—0,5, H_2O+ 0,7—0,9, H_2O- 0,1—0,3, C 0,49; Ni $8\cdot10^{-3}$, V $6,7\cdot10^{-2}$, Co $2,5\cdot10^{-3}$, Cu $1,5\cdot10^{-2}$; 4) туфы (5 образцов) — SiO_2 47,5—51,4, Al_2O_3 23,7—30,3, Fe_2O_3 2,2—4,1, FeO 0,29—0,94, TiO_2 0,11—0,39, MnO 0,01—0,16, P_2O_5 0,14—0,45, CaO 0,28—0,78, MgO 1,8—3,9, Na_2O 0,2—3,9, K_2O 3,2—6,5, H_2O+ 7,1—8,9, H_2O- 0,4—1,9, CO_2 0,01—0,15; Ni $6-8\cdot10^{-3}$, V $2,8-3,9\cdot10^{-2}$, Co $1,5-2\cdot10^{-3}$, Cu $0,4-1,2\cdot10^{-2}$, Zr $0,4-1,8\cdot10^{-2}$. Отмечено следующее превращение SiO_2 с момента образования осадков: опал → кристобалит → микрокристаллич. кварц (халцедон, кварцин). Происхождение исследованных сланцев неясно. В. Юдина

70414. **Марганцевая руда из Южной Индии и ее магнитные свойства. Бхимасанкарам, Рао** (Manganese ore of South — India and its magnetic properties. Bhimasankaram V. L. S., Rao B. S. R.), Geophys. Prospect., 1958, 6, № 1, 11—24 (англ.)

Описана геология и результаты магнитных исследований месторождения в р-не Кодур. Рудные тела обладают высокой положительной или отрицательной магнитной аномалией. Обнаружено, что высокая магнитная восприимчивость связана с участками, содержащими манганмагнетит и вреденбургит, а низкая — с участками, содержащими псиломелан и пиролюзит. На основании хим. анализа 15 образцов с манганмагнетитом и вреденбургитом получена прямая графич. зависимость между магнитной восприимчивостью и нормативной величиной по общей ф-ле $(MnFe)_3O_4$. Р. Хмельницкий

70415. **Геология отложений уранинитовой формации Дакота, близ Моррисона, Колорадо. Голдстейн** (Geology of the Dakota formation uraninite deposit near Morrison, Colorado. Goldstein E. H.), Econ. Geol., 1957, 52, № 7, 775—785 (англ.)

Месторождение приурочено к песчаникам верхней и средней серий формации Дакота, обогащенных органогенным и асфальтовым в-вами. Породы этой формации подстилаются песчаниками юры и перекрываются известняками и сланцами мела. U-руды представлены в основном уранинитом, ассоциирующим с пиритом, ильземанитом и асфальтом. Уранинит цементирует зерна песчаников, за пределами рудных тел он выполняет полости мелких трещин. Ильземанит всегда развит по урaниниту. Приводятся различные гипотезы о генезисе оруденения. Г. Волков

70416. **К минералогии одного из месторождений богатых железных руд Курской магнитной аномалии. Малыгина Н., Пономарева М. Н.,** Сб. научн. работ студ. Донецк. индустр. ин-т, 1957, вып. 2, 141—152

Богатые Fe-руды связаны с докембрийской железорудной свитой. Залежи руд перекрываются толщей осадочных пород и залегают на железистых кварцитах. Различаются плотные и рыхлые остаточные и переотложенные (брекчиевые) руды. Первые имеют карбонато-мартитовый и карбонато-гематитовый состав. Среди минералов присутствуют мартит, гематит, сидерит, кальцит, реже пирит и кварц. Рыхлые руды, преимущественно мартитового состава, состоят из мартита, меньше сидерита, кальцита и пирита. Плотные брекчиевые руды сложены обломками плотной руды и рудно-глинисто-карбонатным цементом. Приводится краткое микроскопич. описание рудообразующих минералов и рудных структур. Исследования подтверждают гипергенное происхождение богатых руд месторождения. В. Кудряшова

70417. **Магнезиорибекит в кристаллических сланцах Бизана в Сикоку, Япония. Миясиро, Ивасаки** (Magnesioriebeckite in crystalline schists of Bizan in Sikoku, Japan. Miyashiro Akiho, Iwasaki Masao), Тисицугаку дзасси, J. Geol. Soc. Japan, 1957, 63, № 747, 698—703 (англ.; рез. японск.)

Описан магнезиорибекит (Mg-аналог рибекита, I) в эгиринсодержащих кристаллич. сланцах. По оптич. свойствам он похож на глаукофан, но отличается от него бо́льшим углом угасания и заметным отклонением двух осей абсорбции от осей индикатрисы. Минерал с такими свойствами некоторыми авторами называется торендрикитом (по хим. составу представляет собой ряд от I до магнезиоарфедсонита). Хим. состав (в %): SiO_2 55,62, Al_2O_3 4,54, TiO_2 0,26, Fe_2O_3 12,99, FeO 3,53, MnO 1,25, MgO 11,98, CaO 1,95, Na_2O 5,58, K_2O 0,36, H_2O+ 1,96, H_2O- 0,00, P_2O_5 0,07, сумма 100,09. Ф-ла $Na_2Mg_3Fe_2^{3+}Si_8O_{22}(OH)_2$. Кристаллич. сланцы, содержащие I и эгирин, имеют повышенное кол-во мусковита и граната. Характерно, что I имеет значительный избыток щелочей, а порода по валовому составу имеет дефицит щелочей. Образование I и эгирина обязано не щел. метаморфизму, а таким физ.-хим. условиям глаукофанитового метаморфизма, в которых комплекс названных минералов является устойчивым. И. Липова

70418. **Круговорот кремния в осадочном цикле. Сивер** (The silica budget in the sedimentary cycle.

Siever Raymond), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 11-12, 821—841 (англ.)

Круговорот Si предусматривает его поступление в природные воды, перенос и осаждение. Наиболее стабильными формами Si в условиях низких т-р и давлений являются α-кварц, мел, опал, аморфный SiO_2. Более растворим последний (120—140 *мг/л*), меньше растворимы опал (100 *мг/л*) и кварц (7,25—14 *мг/л*). В нейтр. и слабокислых водах Si находится в виде мономерной кремневой к-ты H_4SiO_4. В разб. р-рах H_4SiO_4 гидратируется. При pH $\leqslant$ 9,8 H_4SiO_4 уже сильно диссоцирована, в р-ре появляются силикат-ион, димерные или полимерные формы кремневой к-ты. Скорость установления равновесия между твердой и растворенной фазами Si зависит от форм твердого SiO_2. Si поступает в природные воды за счет выветрелых силикатов, за счет растворения Si-содержащих организмов, привносится термальными источниками. Содержание SiO_2 в водах рек 8—75 *мг/л*, океана 8—12 *мг/л*, в подземных водах 8—60 *мг/л*. По отношению к кварцу это пересыщ. р-ры, а к аморфному SiO_2 — недонасыщенные. Г. Волков

70419. **Некоторые данные о диагенезисе, взятые из советской литературы. Выводы. Чилингар** (Some data on diagenesis obtained from Soviet literature: a summary. Chilingar George V.), Geochim. acta, 1958, 13, № 2-3, 213—217 (англ.)

70420. **Окисление сульфидных руд в условиях, близких к естественным. Павлов Ф. Н., Диев Н. П.,** Тр. Ин-та металлургии. Уральский фил. АН СССР, 1957, вып. I, 26—31

В течение 7 месяцев в спец. камере исследовался процесс окисления кислородом воздуха 56,2 *кг* измельченной (5 *мм*) влажной (3 *л* H_2O) сульфидной руды уральского месторождения (39—42% Fe, 1,95% Cu, 46—50% S, 3,8% SiO_2, основные минералы — пирит, халькопирит, борнит, халькозин, ковеллин). Показано, что скорость поглощения кислорода поверхностью руды снижается во времени. Образование гидратов (главным образом железа) приводит к цементации рудной мелочи. Спектроскопич. анализ руды и солей, полученных из р-ра в конце опыта, указывает на селективное выщелачивание Co, Ni, Ca, Mn, Mg, Zn и других элементов. А. Чемоданов

70421. **Проявления железного оруденения в эоценовых отложениях юго-восточной части Западно-Сибирской низменности. Гурова Т. И.,** Сов. геология, 1958, № 3, 123—124

Исследовался псаммитовый песчаник эоценового возраста разнозернистой структуры с плохо окатанными зернами (0,1—0,25 *мм*). Кластич. часть состоит из кварца (70,0%), выветрелого полевого шпата (20,0—25,0%), кремния, кварцита, граната, минералов группы эпидота; присутствуют овальные эллипсовидные гидрогётитово-лептохлоритовые железистые образования (20,0—40,0%), глауконит до 10,0%; легкие минералы представлены лептохлоритами (76,7%), кварцем, полевым шпатом (20,1%); тяжелые минералы (42,4%) — сидеритом, цирконом, гранатом, минералами группы эпидота, турмалином и др. Содержание Fe_2O_3 в породе до 12,0%, FeO до 6%. В. Завьялов

70422. **К характеристике некоторых продуктов минерализации разрывных нарушений на п-ове Челекен. Будько В. М.** В сб.: Геол. Закаспия. Вып. I. М.—Л., АН СССР, 1958, 68—78

Изучен характер минерализации сбросовых трещин, рассекающих красноцветную толщу, с целью выявления в них продуктов парагенезиса восстановительной среды. В изменение существующей классификации В. Н. Вебера и К. П. Калицкого (Челекен. Тр. Геолкома, нов. сер., 1911, вып. 63, 1—180) все железистые сбросы по характеру минерализации разделены на 4 группы: 1) барит, кальцит, плотные и землистые образования серы; 2) марказит, ярозит, кристаллы самородной серы; 3) кальцит, гипс; 4) окислы железа. H_2S на Челекене — непременный спутник нефти, поэтому наличие серы в трещине сброса свидетельствует о том, что трещина достигает нефтяной залежи. Кристаллы серы являются индикатором на диффузию сероводорода и могут служить поисковым признаком на нефть даже в том случае, когда трещина непроницаема для самой нефти и для минерализованных подошвенных вод залежи. С. Теплицкая

70423. **Геологическое строение, калиеносность и бороносность Челкарской соляной структуры. Кореневский С. М., Горюнов Ю. С.,** Докл. АН СССР, 1958, 118, № 6, 1169—1172

Кратко обобщены материалы, полученные при бурении в 1954 г. Сделан вывод, что площади распространения залежей калийных солей и боратов совпадают — первые залегают на несколько десятков метров ниже вторых. Бораты в нижней части разреза покровных гипсов оконтуривают полосу подъема калийной зоны к кровле соляной толщи. Это указывает на то, что образование боратов может быть связано и с древними (доюрскими) гипергенными процессами, благодаря которым при длительном, медленном размыве кровли соляной толщи (до перекрытия ее юрской толщей) могло происходить наращивание небольшой пачки в нижней части разреза. Полученные данные позволяют пересмотреть прежние представления о локальном формировании боратовых залежей и карналлит-сильвинит-галитовой фации галогенного кунгура Прикаспия исключительно в р-не Индера. Р. Хмельницкий

70424. **К минералогии и геохимии цинка гипергенных зон некоторых месторождений Алтая. Розыбакиева Н. А.,** КазССР Ғылым Акад. хабаршысы, Вестн. АН КазССР, 1958, № 3, 78—83 (рез. каз.)

Изучено поведение Zn в зоне окисления ряда месторождений Алтая. Эти месторождения связаны с эффузивно-интрузивными породами, иногда обогащенными вторичными карбонатами. Для зон окисления характерно развитие вторичных силикатов, а на участках развития карбонатизированных пород — появление в большом кол-ве карбонатов. В случае руд, богатых пиритом, широко распространен ярозит. Уровень грунтовых вод обычно лежит значительно ниже нижней границы зоны окисления. Все это определяет основные черты гипергенного поведения Zn. В большинстве случаев он осаждается в виде карбоната и часто в виде смешанного Cu-Zn-карбоната — розазита. Для Zn характерно изоморфное замещение малахита (4—14,4%). Иногда он входит в состав алюмосиликатов. Большие кол-ва Zn в конечные стадии гипергенеза обусловливают его присутствие в виде сорбционной примеси (до 12%) в высокодисперсных минералах и образование каламина. Г. Волков

70425. **К вопросу о сохранности радиогенного аргона в глауконитах. Амирханов Х. И., Брандт С. Б., Бартницкий Е. Н., Гурвич В. С., Гасанов С. А.,** Докл. АН СССР, 1958, 118, № 2, 328—330

Исследована зависимость между кол-вом выделяющегося радиогенного Ar и т-рой нагрева в интервале 100—1150°. Для исследования взяты 2 образца глауконитов: Силур — фракция 0,05—0,25 *мм*, и Эстония - фракция 0,25—1,00 *мм*. Содержание радиогенного Ar 0,098 и 0,165 *мм*^{3}/*г* соответственно. При 100° происходит потеря $\sim$ 20% Ar^{40}, а при $\sim$ 500° — его полное выделение. На основании анализа порошкограмм сделан вывод, что выделение Ar^{40} происходит до начала разрушения кристаллич. решетки глауконита. Р. Хмельницкий

70426. Минералогия «желтых охр» ртутно-сурьмяного месторождения Джижикрут. Новикова Т. И., Тр. АН ТаджССР, 1957, 77, 283—298 (рез. тадж.)

При изучении названного месторождения (сев. склон Гиссарского хребта) установлено повышенное содержание в окисленных рудах Tl. Месторождение приурочено к нескольким горизонтам окварцованных пиритизированных брекчий, образующих пологие пластообразные залежи на контакте доломитов (лудлов) и известняков (силур — девон) с черными филлитовидными сланцами (девон — карбон). Оруденение встречено также в брекчированных сланцах девона — карбона и песчаниках верхнего визе. Ведущими гипогенными рудными минералами являются антимонит, киноварь, пирит, марказит; второстепенными — арсенопирит, реальгар, аурипигмент, халькостибнит, гематит, сфалерит, халькопирит, пирротин и др. Жильные минералы: кварц, кварцин, халцедон, кальцит, доломит, флюорит; второстепенные — барит и диккит. Иногда эти минералы образуют дисперсную смесь, часто с преобладанием ярозита. Отличить ярозит от окисных сурьмяных минералов удается не всегда, и автор приводит подробное описание этих минералов с использованием кривых нагревания, данных спектрального анализа, рентгенограмм, кривых потери H_2SO_4 и SO_3 при нагревании ярозита и кривых потери H_2O при нагревании Sb-минералов. Установлено, что желтые Sb-охры по составу и структуре отвечают кальциевому стибикониту. Изученные ярозиты таллиеносны (содержание Tl достигает 0,55%). Характер вхождения Tl неясен. Л. Балашов

70427. Восстановление растворов пятивалентного ванадия древесиной и лигнитом. Поммер (Reduction of quinquevalent vanadium solutions by wood and lignite. Pommer Alfred M.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 13, № 1, 20—27 (англ.)

Совместное нахождение на плато Колорадо восстановленных V-U-руд с органич. в-вом в виде карбонизованной древесины вызвало предположение об образовании низковалентных ванадиевых минералов путем восстановления р-ров, содержащих V^{5+}, древесиной и лигнитом. Для проверки возможности такого процесса рассчитана восстановительная способность органич. в-ва древесины в разной степени разложения (в *мэкв* на 100 *г* в-ва) и проведена эксперим. проверка этих расчетов. Опыты производились путем нагревания навески образцов древесины с определенным кол-вом $NaVO_3$ в закрытом сосуде при 120—150° в течение 3—12 дней; степень восстановления устанавливалась потенциометрич. титрованием. Экспериментально установленная восстановительная способность достигает ~ 60% от рассчитанной. При определенных условиях из р-ра V^{5+} был получен синтетич. минерал, по рентгенографич. данным идентичный найденному в природе. Т. Попова

70428. Гидратация кернита ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$). Мюссинг, Аллен (The hydration of kernite ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$). Muessig Siegfried, Allen Robert D.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 9-10, 699-701 (англ.).

Наблюдения на месторождении Крамер (Калифорния, США) показали, что пластинки тинкалконита (I), которые окружают кернит (II), вглубь стенки старой выработки постепенно переходят в буру (III). Через месяц в условиях комнатной т-ры и атмосферы III, развитая по II, покрылась пленкой I. Через 3 года III полностью дегидратировалась до I, в то время как сам II не изменился. В шлифе, сделанном из этого образца, видно, что неизмененный II рассекается мелкими трещинами, выполненными III. По поверхности последней интенсивно развит I. В условиях комнатной т-ры и сильного увлажнения II полностью переходит в III. Все это показывает, что II гидратируется до III, которая затем дегидратируется до I. Г. Волков

70429. Роль валентности при катионном обмене в гекторите. Глезер, Меринг (Le rôle de la valence des cations echangeables dans l'hectorite. Glaeser Rachel, Mering Jacques), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 10, 1569—1572 (франц.)

Глинистый минерал гекторит напоминает монтмориллонит; его ф-ла $(Si_8)^{IV}[Mg_{(6-x)}Li_x]^{VI}O_{20}[(OH),F]_4$, где у Li_x стоит Mx,

где Mx — эквивалент отрицательных зарядов, используемых при обменном изоморфизме. Отмечается факт большей стабильности сольватированного монтмориллонита, насыщенного 2-валентными катионами, чем 1-валентными. Указывается, что 2-валентные катионы могут использовать обменные валентности только при наличии двух обменивающихся атомов, расположенных рядом в гексагон. решетке кристалла. Высчитывается доля возможного обмена α. Аналогично для двуслойных минералов высчитывается величина обмена f. При $f < \alpha$ минерал как бы полностью насыщен 1-валентными катионами. Авторы указывают, что подсчет α для гекторита затруднен ввиду наличия трех обменивающихся катионов вместо двух в монтмориллоните. Приводится результат подсчета $\alpha = 0{,}29$, снятой с графика зависимости α от p, где $p = x/6$ — эксперим. величина. Серия проб гекторита с величиной f от 0,0 до 1,0 была приготовлена в виде смеси эквивалентных кол-в Na- и Ca-гекторита. Перераспределение катионов контролировалось рентгенографией. Образцы имели влажность 5 и 40%. В образцах с 5% влажности Ca-гекторит образовал однородные гидраты в слое кристаллизационной воды; Na-гекторит не имел кристаллизационной воды. В образцах с 40% влажности первый образовал двуслойный гидрат, второй — однослойный. Построенный график зависимости f от процентного содержания воды показывает, что момент гидратации наступает при $f < 0{,}3$; это отвечает теор. высчитанной величине α. В. Завьялов

70430. К геохимической характеристике терригенной толщи девона юго-западной части Башкирии. Радионова К. Ф., Старовойтова А. Ф., Макаровкина К. М., Тр. Всес. нефтегаз. н.-и. ин-т, 1957, вып. 11, 271—309

Изучено 75 образцов керна из живетских, пашийских и частью кыновских отложений разрезов двух скважин (в р-не Шкапово). Анализ фактич. материала позволил предположить, что соленость вод бассейна была нормальной, за исключением небольшого отрезка времени, соответствующего формированию песчаных толщ. Периодически отмечающиеся повышенные конц-ии Fe и S, а также изменение соотношения их различных форм указывает на существование четкой ритмичности в осадкообразовании. Геохим. обстановка соответствовала сидеритовой фации в кыновское и натийское время и сидерито-шамозитовой фации в живетское время. В отдельные моменты геохим. условия приближались к резко восстановительным (формирование известково-глинистых осадков). Тонкорассеянное в терригенных осадках органич. в-во в основном сингенетично вмещающим породам и по характеру близко к сапропелитам и бурым углям. Присутствие в коллекторах одной из скважин нефти изменило соотношение битуминозных и небитуминозных компонентов органич. в-ва, групповой и элементарный состав нейтр. битума, соотношение нейтр. битума и кислых битуминозных в-в. Указанных изменений в породах ненефтеносных разрезов не отмечено. Приведены графики, таблицы и диаграммы содержания S, Fe и органич. в-ва, состава хлороформного экстракта нефтей и углистых в-в. Т. Ионо

70431. **Минералогические типы известково-доломитовых пород Самарской Луки. Николаев С. В.,** Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1958, вып. 13, 10—14

Рассмотрена классификация карбонатных пород. Приведены средние значения уд. веса для каждого типа по данным 660 анализов пород Могутовой горы и Яблоновского месторождения. Графики, составленные на основании 4200 анализов (анализы не приводятся), позволяют, помимо вопросов классификации, проследить распределение доломитов и подтверждают положение о наибольшем распространении в природе чистых доломитов и чистых известняков и подчиненном значении переходных разностей. С. Теплицкая

70432. **Литология саргаевских отложений востока Татарской АССР. Логинова В. Н.,** Изв. Казанск. фил. АН СССР, Сер. геол. н., 1957, № 6, 61—79

Изучены известняки, мергели, аргиллиты и горючие сланцы с применением методов: хим., механич. и термич. Пределы хим. состава известняков, мергелей и аргиллитов соответственно в пересчете на сухую породу (по данным 15 анализов, в %): нерастворимый остаток 2,29—17,34; 31,74—59,70; —; SiO_2 до 9,23; 15,19—42,50; 45,72—58,69; Al_2O_3 0,65—2,76; 5,86—17,70; 18,58—19,06; Fe_2O_3 1,67—6,58; до 7,25; 4,97—9,40; CaO 39,79—53,02; 10,15—37,68; 1,67—10,34; MgO до 8,66; 0,06—7,48; 1,17—2,29; SO_3 0,29—3,38; 1,26—5,11; до 0,08; п. п. п. 36,10—41,59; 13,89—55,39; до 4,62. Содержание органич. в-ва в известняках, мергелях и горючих сланцах соответственно (в %): 0,63—8,63; 0,58—12,70; до 26,5. В состав песчано-алевритовых фракций входит 31 минерал (циркон, эпидот, пирит, кварц, барит, целестин, анатаз, брукит и др.). Аргиллиты, по данным термоанализа, состоят из гидрослюд. В. Завьялов

70433. **Карбонатные конкреции в майкопских отложениях Центрального Предкавказья. Пряхина Ю. А.,** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1958, № 1, 26—42

Карбонатные конкреции по хим. и минералогич. составу делятся на 4 группы. 1. Глинистые сидериты (приведено 16 хим. анализов); присутствуют Ca, Mg и Mn, изоморфно замещающие Fe в кристаллич. решетке $FeCO_3$. 2. Глинисто-фосфоритные сидериты (15 хим. анализов); 1,00—8,00% P_2O_5. 3. Глинистые анкериты (11 хим. анализов); характерно преобладание $Mg > FeO$. 4. Глинистые кальциты (11 хим. анализов). Приведено 12 термич. кривых сидеритов, анкеритов и кальцитов. Вмещающие породы — безызвестковистые глины (карбонаты от 0 до 2,0%). Абс. массы конкреций колеблются от 0 до 28 *кг/м³*, при этом коэф. конкрециеносности изменяется от 0 до 1%. Содержание конкреций зависит от песчанистости глин, с увеличением которой содержание их убывает, а максим. содержание падает на тонкодисперсные глины. Образование конкреций связано с перераспределением в-ва в процессе диагенеза. В. Зверев

70434. **Минералогический состав тонких фракций глинистых образований верхнего палеозоя Джезказгана. Тажибаева П. Т.,** КазССР Ғылым. Акад. хабарлары. Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1957, вып. 4 (29), 81—88 (рез. каз.)

Термическим, рентгеноструктурным и хим. (6 анализов) методами изучены фракции < 0,001 *мм* алевролитов, алевропелитов и пелитолитов. Джезказганская свита, красноцветная и низы пестроцветной толщ представлены в тонких фракциях гидрослюдой — иллитом, с подчиненным кол-вом бейделлита; верхи пестроцветной толщи представлены каолинитом. Среди гидрослюд различаются разности: натровая с $Na > 3\%$ (джезказганская свита) и калиевая с $K > 3\%$ (красноцветная и низы пестроцветной толщ). Таким образом, геохим. обстановка седиментации к началу формирования пестроцветной толщи заметно изменилась. Г. Воробьев

70435. **Химический состав важнейших генетических типов глин. Ронов А. Б., Хлебников З. В.,** Геохимия, 1957, № 6, 449—469 (рез. англ.)

Исследовано более 18 000 образцов глин Русской платформы, взятых из толщ всех возрастов. Пределы колебаний и частоты распределения важнейших компонентов определялись статистически. Частотная кривая для Al_2O_3 имеет 2 максимума, что свидетельствует о наиболее широком распространении в природе глин с низким и высоким содержанием Al_2O_3. На основании фациальных и климатич. признаков выделено 3 главных генетич. типа глин, отличных по своему среднему хим. составу и частотных кривым: I — континентальный холодный и умеренно-холодный климатич. пояс; повышенное содержание SiO_2, Na_2O, K_2O, пониженное Al_2O_3 и TiO_2 (очень близок к составу магматогенных пород); II — континентальный влажный и жаркий пояс; резко повышенное содержание Al_2O_3, повышенное кол-во TiO_2, пониженное SiO_2 и весьма пониженное $Fe_2O_3 + FeO$, MgO, CaO, Na_2O и K_2O; господствующим минералом является каолинит (предполагается, что последней стадией процесса формирования каолиновых отложений является бокситообразование); III — морской (засолоненные лагуны и озера аридной зоны); повышенное содержание MgO, CaO, $Fe_2O_3 + FeO$ и SO_3. Средний состав морских глин ближе к среднему составу I типа. I и III типы характеризуются низким содержанием Al_2O_3, так как при их формировании исходный материал испытывал сравнительно слабое выветривание; высокое содержание Al_2O_3, присущее II типу, показывает, что исходный материал подвергся интенсивному выветриванию в условиях влажного и жаркого климата. Для каждого типа приведены состав и характерные частотные кривые. Л. Флерова

70436. **Исследование старения глинистых минералов. Хара, Какитани** (Hara Kiichi, Kakitani Satoru), Имоно, Imono, J. Cast. Inst. Japan, 1957, 29, № 10, 708—710 (японск.; рез. англ.)

Методами ИК- и рентгеновской спектроскопии исследовалась степень проникновения воды в межплоскостное пространство решетки глинистых минералов при длительном их старении. Были изучены образцы глин: смесь каолинита и галлуазита и бентонит. Установлено, что в области 2,8—3,0 μ ИК-спектра появляется полоса поглощения после 6 месяцев старения 1-го и после 5 месяцев старения 2-го. Величины интенсивностей абсорбционных пиков 2,71 и 2,76 μ меняются местами после 3 месяцев старения, что, вероятно, обусловлено превращением решетки каолинита в галлуазит. И. Задорожный

70437. **Глины из ряда почв миоцена-плиоцена Тосканы. Лотти** (Le argille di una serie di terreni mioploncenici toscani. Lotti Goffredo), Agrochimica, 1958, **2**, № 2, 127—136 (итал.; рез. англ., нем., франц., исп.)

На основании результатов рентгенографич. анализа, подтвержденного определениями емкости поглощения (24,5—43,5 *мг-экв* 100 *г*) и общего кол-ва K, глинистые фракции < 2 μ, выделенные из почв (2,20—4,12% K_2O), содержат в качестве основного компонента иллит. В подчиненном кол-ве присутствуют каолинит и редко хлориты. Из сопровождающих детритных минералов в плиоценовых почвах постоянно встречаются кварц и кальцит; в миоценовых почвах найдены кварц и значительные кол-ва гематита, а также другие минералы — диаспор, плагиоклаз. Н. Халатова

70438. **Углекислый газ (CO_2) в морской воде и его биохимическое значение. Шмитт** (El gas carbónico (Co²) en el agua del mar y su importancia bioqui-

mica. Schmitt Alfredo), Bol. inform. cient. nac., 1957, 9, № 82, 62—88 (исп.)

Популярная статья о факторах, влияющих на растворимость CO_2 в морской воде, обмене CO_2 между водой и атмосферой, а также биологич. значении наличия CO_2 в воде. Н. Туркевич

70439. Галлуазит в фосфоритоносных аргиллитах древнего палеозоя Приднестровья. Курочка В. П., Докл. АН СССР, 1958, 119, № 2, 351—353

В нижнепалеозойских отложениях, в средней части фосфоритоносного горизонта Ушицкой свиты обнаружен маломощный прослой (4—5 *см*) аргиллита галлуазитового состава. Выделенная фракция аргиллита (< 0,001 *мм*) подверглась термич., рентгенографич., электронномикроскопич., хим. и хроматографич. анализам. Хим. состав (в %): SiO_2 44,24, TiO_2 0,20, Al_2O_3 38,67, Fe_2O_3 2,23, CaO 0,67, MgO 0,21, п.п.п. 14,10, сумма 100,32. Сделан вывод, что основным породообразующим минералом исследованного аргиллита является галлуазит, второстепенными — каолинит и монтмориллонит. Образование галлуазита, по-видимому, произошло в результате диагенетич. изменения иллита. Данная ассоциация свидетельствует о широком диапазоне изменения pH в период формирования фосфоритоносных аргиллитов Приднестровья и подтверждает мнение И. И. Гинзбурга о существовании иллит-монтмориллонитовой стадии разложения слюд. Р. Хмельницкий

70440. К вопросу о минералогическом составе бокситовых залежей Шенуровского месторождения Тульской области. Кирсанов Н. В., Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. геол. н., 1957, № 6, 151—159

Бокситы исследовались химико-минералогич., термич., электронномикроскопич. и иммерсионным методами. Хим. состав наиболее чистой разности породы и образца фракции < 0,001 *мм* соответственно следующий (в %): SiO_2 40,43; 23,43; Al_2O_3 40,81; 49,48; Fe_2O_3 0,00; 0,00; CaO 2,11; 0,59; MgO 0,72; 0,50; K_2O 0,04; —; Na_2O 0,18; —; SO_3 и S (сульфидная) следы; —; P_2O_5 0,04; —; влажность (105°) 18,9; 5,38; п.п.п. 12,35; —. Содержание обменных оснований достигает 68,5 *мг-экв* обменных ионов на 100 *г* сухого образца. Основными компонентами являются аллофан (55—66%), галлуазит (35%), коагель-гидраргиллит (5—10%). С уменьшением дисперсности фракций содержание аллофана увеличивается с 35 до 95%, а галлуазита падает с 65 до 5%. Отношение $Al_2O_3 : SiO_2 > 1$, но < 4. В. Завьялов

70441. Горно-геологические условия и положение вскрытия бокситового рудника Халимба. Баго (A halimbai bauxitbányák bányaföldtani és bányafeltárási helyzete. Bagó Ferenc), Bányász. lapok, 1958, 13, № 1, 27—34 (венг.)

Приведены основные данные по геологии и составу руд на двух участках. Кроме основных компонентов (Al_2O_3 43,1—57,2, SiO_2 2,9—15,6, Fe_2O_3 18,2—31,8%), руды содержат (в %): V_2O_5 0,09—0,12, Cr_2O_3 0,01—0,04, MnO_2 0,10—0,20, Ga_2O_3 0,0032—0,012, Li_2O_3 0,003—0,014, BeO 0,0006—0,00072, ZrO_2 0,023—0,039, Ni_2O_3 0,0082—0,021, Co_2O_3 0,0010—0,0068, SrO 0,031—0,085. Г. Воробьев

70442. Новые данные о генезисе углей. Алексанян (Contribution à nos connaissances sur le mode de formation de la houille. Constatations faites par l'absorption infrarouge. Alexanian Charles), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 8, 1192—1195 (франц.)

Используя ИК-анализ, автор исследовал разные виды твердого топлива (целлюлоза, торф, захороненная древесина, лигнин, лигнит, угли). Перед анализом образцы подвергались давл. 12,0 *т/см²* без доступа воздуха. Приводятся графики, показывающие процесс эволюции целлюлозы и лигнина. Отмечается, что целлюлоза обладает тремя группами OH, дающими следующие полосы поглощения в ИК-спектре (в *см*$^{-1}$): первичная целлюлоза 1430, 1330, 1060, вторичная 1330, 1115, третичная 1370, 1164. В процессе окисления и гидратации во всех трех случаях проходит образование следующих компонентов по схеме: первичная целлюлоза → альдегиды → карбоновые к-ты; вторичная → кетоны; третичная → CH_4, CO_2, H_2O. Основные полосы поглощения в спектре (в *см*$^{-1}$): карбоновые к-ты 1720, 1440, 1250, 900; альдегиды 2850, 1720, 1370, 1050, 900; кетоны 1720, 1270, 1150. ИК-спектр лигнина показывает наличие в-в, обладающих ароматич. структурой, и напоминает угольный спектр. Ароматич. ядро и бензольное ядро (три-, пара-, монозамещенное) имеют соответственно следующие полосы (в *см*$^{-1}$): 1600, 1500 и 870, 817, 765. Функциональные группы —OH (спиртовые и фенольные), —CHO (альдегиды и кетоны) и —CH, —CH_2, —CH_3 (алифатические) имеют соответственно полосы (в *см*$^{-1}$): 3400; 1720 и 2900, 1400. Процесс представлен схемой: лигнин — лигнит — уголь — антрацит — природный кокс. Происходит уменьшение и исчезновение полос на участке спектра 1290—1265 *см*$^{-1}$ по мере перехода от лигнина к природному коксу —OH, OH—фенил, C—O—C, C—O). Возрастает значение ароматич. соединений; алифатич. соединения исчезают. По мнению автора, целлюлоза участвует в образовании торфов и захороненной древесины; на стадии образования лигнина она практически не существует. В процессе формирования угля принимает участие только лигнин. Не существует связи между торфом и лигнитами. В. Завьялов

70443. К вопросу о парагенезисе угленосности и конкрециеносности. Енцова Ф. И., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 6, 1162—1165

Приведены результаты литологич. исследований на юге Печорского угольного бассейна в районе г. Инты. Установлено, что генезис угленосных отложений воркутской серии сев.-вост. и юго-вост. частей бассейна только в общих чертах является одинаковым, обстановка седиментации и диагенеза пород на юге была более щелочной. Находки солоноватоводно-лагунных фаций, солоноводной фауны, значительное развитие известковистых конкреций свидетельствуют о том, что морские трансгрессии здесь продолжались во время формирования верхневоркутской свиты, тогда как в сев. части в это время они уже прекратились. По трем угольным месторождениям юга были подсчитаны коэф. конкрециеносности отдельно для: 1) железисто-карбонатных и смешанно-известково-железисто-карбонатных конкреций и 2) известковистых конкреций. Кривые изменения коэф. конкрециеносности и коэф. угленосности по отдельным зонам угленосных отложений показывают хорошее совпадение по I-й группе конкреций, в противоположность этому увеличению коэф. известковистых конкреций сопровождается уменьшением коэф. угленосности, и наоборот. Литологич. находки подтверждают, что зоны преобладания известковистых конкреций связаны с моментами максим. развития трансгрессий или с сухими климатич. фазами, неблагоприятными для углеобразования, которое происходило преимущественно во влажном климате, в условиях болотно-континентальной фации (что одновременно способствовало и формированию конкреций I-й группы), поэтому здесь наблюдаются четкие парагенетич. соотношения. Г. Бонвеч

70444. Нефть и ее происхождение. Визенедер (Das Erdöl und seine Entstehung. Wieseneder Hans), Universum, 1958, 13, № 4, 100—113 (нем.)

Популярная статья. Р. Хмельницкий

70445. Месторождения нефти и газа в Аквитанском бассейне. Деповский (Złoża ropy naftowej i gazu ziemnego w basenie akwitańskim. Depowski Stanisław), Przegl. geol., 1958, 6, № 1, 43—46 (польск.)

Кратко описаны стратиграфия и тектоника, а также метод поисков нефти и газа в Аквитанском бассейне Франции. Нефти в этом районе парафиново-нафтеновые и парафиновые с содержанием S соответственно 3,72 и 0,41%. Хим. состав газа месторождения Лак (в %): H_2S 15,2, CO_2 9,6, CH_4 69,22, C_2H_6 3,26, C_3H_8 0,97, C_4H_{10} 0,62, C_5 0,54, остальное 0,59. Из газа намечается получить значительное кол-во серы. А. Егоркин

70446. **Роль гидрогеологических факторов в образовании, сохранении и разрушении нефтяных залежей (По материалам Волго-Уральск. обл.)** **Кротова В. А.**, Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 103, 128 стр., илл.

70447. **Исследования аминополисахаридов в почвах. 2. Распределение гексаминов в некоторых почвенных профилях.** **Стивенсон** (Iinvestigations of aminopolysaccharides in soils: 2. Destribution of hexosamines in some soil profiles. Stevenson F. J.), Soil Sci., 1957, 84, № 2, 99—106 (англ.)

Приведены результаты определения N и гексаминов в 19 почвенных разрезах, охватывающих 10 типов почв. Почвы отбирались в сев. районах центральных штатов США. Кол-во гексаминов в почвах колеблется от $6 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-1}$%. С глубиной их содержание уменьшается. В горизонте B некоторых наиболее развитых красно-желтых подзолистых почв происходит их накопление. Для большинства разрезов характерно увеличение в горизонте B доли N сахаров по отношению к N органическому. Глубина залегания грунтовых вод и растительность не оказывают особого влияния на распределение гексаминов. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 64274. Г. Волков

70448. **Влияние материнских пород на механический и химический состав почв Воронежской области.** **Ломова К. Ф.**, Тр. Воронежск. ун-та, 1957, 60, № 3, 87—93

Приведены результаты изучения хим. и механич. состава, а также распределения гумуса в 6 профилях (24 образца) черноземов, развитых на разных породах: четвертичной глине и суглинке (I), древнеаллювиальном песке (II), неогеновой глине (III), палеогеновых глинах (IV) и песке (V). В почвах на III и IV по профилю резко уменьшается ко-во гумуса, на I и II — более постепенно. В почвах на II и V (тип А) преобладают частицы $>0{,}01$ *мм* (88,55—97,90%), на I, III и IV (тип В) — частицы $<0{,}01$ *мм* (40,63—89,32%), причем для А характерны более низкие кол-ва гумуса (глубина 20—30 *см* 0,57—1,64%), чем для В (3,48—5,47%). Содержание SiO_2 возрастает от В (глубина 0—10 *см* 66,83—84,40%) к А (90,69—97,51%). Кол-во R_2O_3 убывает от 11,50—21,08% (В) до 2,20—7,50% (А). При этом для А конц-ия R_2O_3 в 1,5 раза выше в верхних горизонтах, чем в нижних. P_2O_5 в верхних горизонтах накапливается в процессе биологич. аккумуляции. Уменьшение содержания Ca и Mg в верхних горизонтах связано с их перемещением в нижние, а также с биологич. выносом.

Г. Волков

70449. **Химический состав хвои и лесных подстилок лиственничного, соснового, пихтового и кедрового лесов.** **Градобоев Н. Д.**, Тр. Томского ун-та, 1957, 140, 66—72

С помощью хим. анализа исследованы образцы почв, хвои и подстилок из 14 пунктов Алтая, Кузнецкого и Кузнецкого Алатау. Сделан вывод, что состав почв отличается друг от друга в зависимости от типа леса, под которым они формируются. Под лиственничными лесами формируются почвы, весьма богатые гумусом (13,4—30,4%), с высокой емкостью поглощения и почти полной насыщенностью основаниями. Почвы пихтовых лесов характеризуются меньшей гумусностью и емкостью поглощения, а в составе поглощенных оснований значительно меньший уд. вес занимает Ca при возрастающей роли Mg. Гумус почв, развитых под кедровыми лесами, представлен светлыми формами — фульвокислотами. Емкость поглощения этих почв весьма незначительная. Почвы кедровых лесов резко обособляются своей ненасыщенностью основаниями и кислой р-цией. Р. Хмельницкий

70450. **О количестве микроэлементов в почвах Финляндии.** **Вуоринен** (On the amounts of minor elements in Finnish soils. Vuorinen Jouko), Maataloustieteell. aikakauskirja, 1958, 30, № 1, 30—35 (англ.; рез. финск.)

Приведены результаты определения микроэлементов в 3500 образцах различных почв; на моренах, песках, тонких песках, илах, глинах, сапропелях и различных торфах. Средние содержания для почв и материнских пород Финляндии (в 10^{-4}%): Cu 21, 70, Ga 24, 15, Pb 16, 16, Zn 36, 80, Co 12, 40, Cr 87, 200, Mn 617, 1000, Mo 4,5, 2,3, Ni 23, 100, V 183, 150. Породы с преобладающей тонкой фракцией — мелкозернистые пески, илы, глины — содержат в 5—6 раз больше Mo и Co, в 3 раза Zn, V, более чем в 2 раза Cr и Mn, в 2 раза Cu и Ni. Г. Волков

70451. **Химическое изучение глубоководных морских отложений. 22. О содержании кобальта и никеля в морских отложениях. 23. О содержании олова и свинца в морских отложениях.** **Тацумото** (Tatsumoto Mitsunobu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 38—48 (японск.)

22. Определено содержание Co и Ni в 53 пробах грунта со дна Японского моря. Содержание Co колебалось в пределах 1—30 *г* (среднее $12{,}2 \pm 1{,}3$ *г*). Предполагается, что распределение Co и Ni близко к логарифмич. нормальному распределению. Среднее содержание Co в красных глинах $13{,}9 \pm 2{,}6$ *г*, а в глубоком иле и других отложениях $11{,}1 \pm 1{,}9$ *г*. Содержание Co велико в центральной глубоководной части Японского моря и мало в прибрежной части. Особенно оно мало вблизи побережья Северной Кореи, что вызвано, по-видимому, наносами реки, бедными Co. Содержание Co в красных глинах Японского моря ниже, чем в Тихом океане. В пробах с большим содержанием Mn и Fe содержание Co и Ni также велико, но в остальных случаях между этими элементами не обнаруживается четкой зависимости, как в пробах со дна Тихого океана. Содержание Ni (в *г/т*): от 3 до $\sim$95 (среднее содержание $46{,}4 \pm 4{,}5$), в красных глинах $49{,}2 \pm 6{,}1$, в остальных $42{,}5 \pm 5{,}7$. В пробах, взятых вблизи побережья, содержание Ni несколько меньше, чем на большой глубине, однако разница не столь велика, как для Co. Это вызвано тем, что, как указывает Ранкама, некоторое кол-во Ni остается в продуктах выветривания, в то время как Co переходит в р-р. Содержание Ni в пробах со дна Японского моря меньше, чем в красных глинах и мягком иле с дырчатыми червями Тихого океана, но больше, чем в вулканич. иле. Отмечено низкое содержание Co и Ni по сравнению с Mn, содержание которого достигает >4% в виде MnO_2 в центральной части Японского моря. Это позволяет предположить специфич. механизм конц-ии Mn, тем более, что на вершинах подводных гор обнаружены скопления Mn. Вычислен геохим. баланс Sn и Pb. Эти данные подтверждают поступление Ni из космич. пыли.

23. Определено содержание (в *г/т*) Sn и Pb в 39 пробах со дна Тихого океана и 68 пробах со дна Японского моря; в 22 пробах красной глины со дна Тихого океана содержание Sn колебалось в пределах <30—150, Pb 70—120, среднее содержание Sn 62 ± 14, Pb 60 ± 13, содержание в 7 пробах мягкого ила с дырчатыми червями Sn <30—60, Pb <10—50, среднее со-

держание Sn 31 ± 14, Pb 19 ± 17; содержание в 10 пробах вулканич. ила Sn $<$ 30—160, Pb $<$ 10—20, среднее содержание Sn 64 ± 30, Pb 11 ± 5. Содержание Sn в 68 пробах со дна Японского моря 30—160, Pb 10—200, среднее содержание Sn 53 ± 15, Pb 57 ± 18. Установлено, что Sn конденсируется в продуктах выветривания и окисления, а свинец только в продуктах окисления. В связи с тем, что между Sn, Pb и Mn существует прямая зависимость, предположено, что конц-ия Sn и Pb в продуктах окисления происходит путем их адсорбции колл. частицами Mn. Сообщение 21 см. РЖХим, 1957, 65967. Л. Левин

70452. **Органическое вещество, растворенное в воде придунайских лиманов. Майстренко Ю. Г.,** Гидрохим. материалы, 1957, 27, 37—48

Придунайские лиманы по богатству растворенного органич. в-ва можно разбить на 2 группы. В первую входят лиманы Китай и Сафьян со средним содержанием органич. в-ва 23,68—36,68 *мг/л*, с преобладанием малоустойчивых в-в с узким значением C : P, C : N и с отношением O окисляемости к C органич. меньшим единицы; в этих водоемах происходит быстрая регенерация минер. N и P, чем создаются благоприятные условия для роста и развития водн. организмов. Ко второй группе принадлежат лиманы Ялпуг, Кугурлуй и Кагул со средним содержанием растворенного органич. в-ва 14,0—18,1 *мг/л*, представляющего значительно больше биохимически устойчивых в-в гумусового происхождения, причем лиман Кугурлуй занимает промежуточное положение. В. Коншин

70453. **Изменение во времени жесткости воды Эсбе. Санзо** (Evolution chronologique de la dureté des eaux de la Hesbaye. Sanzot E.), Bull. mens. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 84, 460—461 (франц.)

Жесткость воды из меловых горизонтов Эсбе, применяемой для водоснабжения г. Льеж, по производимым многолетним наблюдениям заметно меняется в разные годы. Отмечена зависимость этих изменений от осадков. В дождливые годы (1926—1930) со средним кол-вом осадков 902 *мм* средняя жесткость воды равнялась 25 франц. град.; в последующие годы, характеризующиеся малым кол-вом осадков (среднее за 1936—1940 г. 655,9 *мм* и за 1941—1945 гг. 607 *мм*), жесткость возросла с 33 до 39 франц. град. и за 1951—1955 гг. с нормальным кол-вом осадков (679 *мм*) вновь снизилась до 32,6—35,2 франц. град. Т. Попова

70454. **Концентрация радона и металлического радия в источниках и их минеральных отложениях курортов Борсек и Топлица (Трансильвания). VIII. Сабо** (Concentrarea în radon şi radiu metalic a izvoarelor şi depozitelor minerale de la Băile Borsec şi Topliţa (Transilvania). VIII. Szabó Árpád), Bull. ştiint. Acad. RPR. Sec. mat. şi fiz., 1957, 9, № 2, 537—544 (рум.; рез. русск., франц.)

Приведены результаты измерения конц-ии Rn и металлич. Ra в 15 источниках курортов Борсек и Топлица, методом, разработанным и усовершенствованным автором. Наибольшая радиоактивность, равная 19,91 ед. махе Rn и $8{,}2 \cdot 10^{-12}$ *г* Ra на 1 *л* воды, обнаружена в источнике Пьера Кюри. Высокая радиоактивность названного источника объясняется наличием зерен радиоактивных минералов в слоях слюдяных сланцев, из которых берет начало источник. Радиоактивность ряда других источников: Хориа, Клошка, Капрей, Темплулуй составляет 2,5—3,5 ед. махе. Полученные данные показали, что радиоактивность исследуемых вод незначительно изменилась за 30 лет. Минер. отложения вод источника Борсек — известковые туфы и целебная железистая грязь — содержат $1-6 \cdot 10^{-12}$ *г* Ra на 1 *г* руды, высушенной при 100°. Часть VII см. РЖХим, 1958, 64131. В. Матлис

70455. **Лечебные воды типа «Нафтуся» в западных областях Украины и исследование их органических компонентов. Склярук Д. И., Шапиро С. А.,** Гидрохим. материалы, 1957, 27, 61—65

Минеральная вода «Нафтуся» гидрокарбонатно-кальциево-магниевого состава с минерализацией 0,69 *г/л* содержит комплекс органич. соединений, в том числе фенольных. По-видимому, происходит насыщение воды органич. компонентами бориславской нефти в местах, где водоносный горизонт генетически связан с нефтяными месторождениями. Гидрогеологич. и хим. исследованиями авторов выявлен и изучен ряд аналогов «Нафтуси», содержащих сходный по составу комплекс органич. в-в (в р-не Трускавца, в г. Бориславе, Дрогобычская обл., и в сел. Шкло, Львовская обл.). Разработана методика выделения и исследования органич. соединений (в основном фенолов и органич. к-т) из названных вод. В. Красинцева

70456. **Краткая характеристика природных вод района Тырныаузского рудного месторождения. Гуревич М. Г., Овчинников И. М.,** Докл. АН СССР, 1958, 118, № 5, 1021—1024

Тырныаузское рудное месторождение расположено в верховьях р. Баксан в Приэльбрусье. Месторождение приурочено к узкой полосе метаморфизованных сильно дислоцированных палеозойских и нижнеюрских пород, зажатых с севера и юга древними кристаллич. сланцами. В районе Тырныауза распространены углекислые гидрокарбонатно-натриевые или кальциевые воды с минерализацией 2—3 *г/л*. Пресные источники в водопроявлениях на руднике относятся к гидрокарбонатно-сульфатно-натриевому или кальциевому типу с минерализацией $<$ 1 *г/л*. Исключительный интерес представляет минер. вода из структурной скв. № 104 Баксанской геологоразведочной партии. Глубина скв. 834 *м*. В ней содержится (в *г/л*): Li^+ 0,2808, $Na^+ + K^+$ 3,3800, Mg^{2+} 0,048, Ca^{2+} 0,1555, Sr^{2+} 0,0022, Ba^{2+} следы, Al^{3+} следы, Fe^{2+} 0,1785, Mn^{2+} 0,0024, Cu^{2+} 0,000052, Cl^- 4,9338, Br^- 0,016, J^- 0,00796, SO_4^{2-} 0,4403, HCO_3^- 3,4512, $HAsO_4^{2-}$ 0,000049, HPO_4^{2-} 0,000144, F^- 0,00435, HBO_2 0,0849, H_2SiO_3 0,1544, CO_2(своб.) 1,793, H_2S(общ.) 0,0037. Общая минерализация 13,1422 *г/л*; pH 6,3. В газе, выделяющемся из воды, было обнаружено вначале до 83,8% H_2. В дальнейшем содержание H_2 снизилось до 1%, а содержание CO_2 повысилось от 6,8% до 95,55%. Разрез скважины в интервале до 834 *м* и далее представлен порфировидными эльджуртинскими гранитами, сильно трещиноватыми на протяжении последних 300 *м*. В. Красинцева

70457. **Изменения минерализации и солевого состава пластовых вод V и смежных с ним IV-е, VI горизонтов Балахано-Сабунчино-Раманинского нефтяного месторождения. Ахундов А. Я.,** АзәрбССР Элмләр Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзербССР, 1957, № 11, 19—29 (рез. азерб.)

Изучение состава названных пластовых вод показало отсутствие постоянной минерализации и постоянного хим. состава вод по пласту. Наблюдается уменьшение общей минерализации и увеличение первой щелочности во времени в водах V горизонта, особенно на востоке складки, где скважины максимально обводнены в результате подтока вод с периферич. частей складки. На участке центрального поля V горизонта иногда происходит в значительной степени обводнение скважины водами нижележащего VI горизонта по сбросовым нарушениям, в зонах, наиболее благоприятных для циркуляции воды. В. Красинцева

70458. **Рудничные воды матценских песчаников. Кёльбль** (Die Lagerstättenwässer des Matzener Sandes. Kölbl L.), Erdoel-Z. Bohr- und Fördertechn., 1957, 73, № 9, 242—251 (нем.)

Приведены результаты хим. исследования 225 проб

...тых на глубине 1631—1634,5 *м* из 16-го горизонта ...ротопа. Пределы содержания (в *мг/л*): Na 6279—7013, Ca 21—393, Mg 24—237, Fe 1—83, NH_4 16—90, Cl 5043—14 646, J 10—69, SO_4 1—312, CO_3 227—1823, Ac 106—862, SiO_2 17—79. Р. Хмельницкий

См. также: Радиоактивность 69969, 69988. Структура, состав и св-ва минералов 69859, 69862, 69949. Состав и св-ва руд, почв, пород, природных вод 70503, 70515, 70516, 70522, 70523, 70550, 70587, 70595, 71227, 71228. Распределение элементов в природных объектах 70524, 70564. Микроэлементы и минералы в живых организмах 27043Бх, 27044Бх. Синтез минералов 69941

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. И. Бусев*

70459. **Статистические методы в аналитической химии. Мандел, Линниг** (Statistical methods in chemistry. Mandel John, Linnig Frederic J.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 739—747 (англ.)
Обзор. Библ. 289 назв.

70460. **Статистическая оценка спектрографических методов. Нелсон** (Statistical évaluation of spectrographic methods. Nelson Benjamin N.), Appl. Spectroscopy, 1957, 11, № 3, 123—127 (англ.)
Рассматривается применение контрольных карт и методов комплексного дисперсионного анализа для статистич. оценки спектрографич. методов определения в-ва. Даются 2 примера планирования эксперимента при многофакторном дисперсионном анализе. В первом примере определяются дисперсии, обусловленные: 1) различием в методах анализа (или различием в условиях работы лабораторий), 2) различием в составе проб, 3) взаимодействием этих двух эффектов. Во втором примере определяются дисперсии, обусловленные: 1) различием в образцах (О), 2) индивидуальными различиями в приемах работы (И), 3) различием в фотоматериалах и фактором времени (Т), 4) эффектами взаимодействий: О × И, О × Т, И × Т и О × И × Т. В. Налимов

70461. **Кислотно-основные титрования в неводных растворителях. Риддик** (Acid-base titrations in nonaqueous solvents. Riddick John A.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 793—805 (англ.)
Обзор. Библ. 223 назв. А. Бусев

70462. **Экстракция. Морисон, Фрейзер** (Extraction. Morrison George H., Freiser Henry), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 632—640 (англ.)
Обзор. Библ. 230 назв. А. Бусев

70463. **Сравнительные исследования экстракции хлорида трехвалентного железа органическими растворителями. Банкман, Шпеккер** (Vergleichende Untersuchungen zur Extraktion von Eisen (III)-chlorid mit ogranischen Lösungsmitteln. Bankmann E., Specker H.), Z. analyt. Chem., 1958, 162, № 1, 18—28 (нем.)
Изучена экстракция Fe(3+) органич. р-рителями из водн. солянокислых р-ров; экстракцию производили в цилиндрич. сосудах; объемы водн. р-ров и органич. фазы до встряхивания (производившегося в течение 1 мин.) составляли 25 *мл*. Кол-во Fe составляло 200—250 *мг*. Коэф. распределения (КР) определяли через 30 сек. Содержание Fe в водн. фазе определяли комплексометрич. методом с NH_4SCN в качестве индикатора или фотометрич. методом с *о*-фенантролином. Установлено, что при употреблении в качестве экстрагентов высших кетонов и сложных эфиров КР имеют значительно более высокие значения, чем при употреблении в качестве экстрагента диэтилового эфира и других простых эфиров (99,99% Fe(3+) вместо 99,3%). При употреблении триалкилэфиров фосфорной к-ты $(RO_3)PO$ (где *R* — *н*-бутил, *н*-амил) при однократной экстракции извлекают > 99,9999% Fe, что соответствует КР-10^6. Высшие спирты пригодны для экстракции Fe(3+) в меньшей степени. КР возрастает с конц-ией HCl и снижается с ростом т-ры; изменение КР (а также коэф. экстракции) с конц-ией Fe^{3+} происходит по кривой с максимумом. Возможна частичная или полная замена HCl хлоридами (LiCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$). Изучением спектров поглощения органич. фазы подтверждено, по Fe(3+) экстрагируется из водн. солянокислых р-ров органич. р-рители в форме $H[FeCl_4]$; из р-ров в конц. HCl или из р-ров безводн. $FeCl_3$ экстрагируется Fe(3+), по-видимому, в форме иного соединения, так как спектры поглощения имеют другой вид. Совместно экстрагируемая вода связана, по-видимому, по месту Н-иона к-ты. Т. Леви

70464. **Инфракрасные спектры 8-оксихинолинатов металлов. Филлипс, Дей** (Infrared spectra of oxine chelates. Phillips J. P., Deye Jerome F.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 2, 231—233 (англ.; рез. франц., нем.)
Изучены ИК-спектры 8-оксихинолинатов 33 металлов (LiOx, NaOx, KOx, $CuOx_2$, $AgNO_3\cdot(HOx)_2$, $MgOx_2\cdot2H_2O$, $ZnOx_2\cdot2H_2O$, $SrOx_2\cdot2H_2O$, $CdOx_2\cdot2H_2O$, $BaOx_2$, $AlOx_3$, $GaOx_3$, $InOx_3\cdot H_2O$, $LaOx_3$, $TiOOx_2\cdot H_2O$, ZrO_2Ox_3, $PbOx_2$, $ThOx_4\cdot HOx$, $V_2O_3Ox_4$, $SbOx_3$, $BiOx_3\cdot H_2O$, $CrOx_3\cdot H_2O$, MoO_2Ox_2, WO_2Ox_2, $UO_2Ox_2\cdot HOx$, $MnOx_2\cdot2H_2O$, $FeOx_3$, $CoOx_2\cdot2H_2O$, $NiOx_2\cdot2H_2O$, $PdOx_2$, $GeOx_4$, $NdOx_3$ и $Sm(OH)Ox_2\cdot H_2O$), где Ox — 8-оксихинолин в области 2—15 μ. Путем сравнения длин волн и интенсивности абсорбционных полос может быть установлено наличие и отсутствие воды у образующихся соединений; могут быть идентифицированы 8-оксихинолинаты W, U, Mo и Ti. Высказаны замечания относительно природы 8-оксихинолинатов различных металлов. М. Иванютин

70465. **Хроматография. Анализ методом дифференциальной миграции. Стрейн** (Chromotography analysis by differential migration. Strain Harold H.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, part 2, 620—629 (англ.)
Обзор. Библ. 188 назв.

70466. **Газовая хроматография. Такенс, Харст** (Gaschromatografie. Takens W., Harst P. v. d. Het gas, 1958, 78, № 4, 71—76 (гол.; рез. англ.)
Краткое описание приборов для хроматографич. анализа газа с применением в качестве газа-носителя CO_2. Сравнение результатов определения H_2, N_2, CO и CH_4 в светильном газе показывает, что для H_2 величины, полученные на приборе Орса, всегда ниже, а для метана выше, чем результаты хроматографич. анализа. Это объясняется неполнотой сгорания H_2 на CuO при 270°. Для N_2 и CO расхождение между данными Орса и хроматографии не превышает 1,2 абс.%. Для разделения углеводородов рекомендуется применять распределительную хроматографию с гексадеканом в качестве неподвижной фазы. Б. Анваер

70467. **Теория полярографии, инструменты и методология. Хьюм** (Polarographic theory, instrumenta-

tion, and methodology. Hume David N.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 675—681 (англ.)
Обзор. Библ. 170 назв. А. Бусев

70468. Полярография применяемых в титриметрическом анализе редоксиндикаторов. I, II. Окада (Okada Shigeho), Симадзу херон, Shimadzu Rev., 1957, 14, № 4, 329-333; 335-338 (японск.; рез. англ.)
I. Показано, что при pH 2—3 на фоне буферных р-ров Кларка — Лабса наблюдается ясно выраженная волна восстановления меконовой к-ты, диффузионный ток пропорционален конц-ии от 0,1 до $1 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. $E_{1/2}$ первой волны при pH 2—7 находится в области —0.90 *в* до —1,25 *в* по отношению к донной Hg.
II. В дополнение к работе И. А. Коршунова, Л. Н. Сазановой (Заводск. лаборатория, 1949, 15, 1287) показано, что фталимид дает волну восстановления также на фоне буферных р-ров Кларка — Лабса с pH 1—7. $E_{1/2}$ при изменении pH в области 1,4—6,6 меняется от —0,857 до —1,250 *в* по отношению к ртутному аноду. Полярографич. волна пригодна для колич. определений. В. Типцова

70469. Электроанализ и кулонометрический анализ. Де-Форд, Бауэрс (Electroanalysis and coulometric analysis. DeFord Donald D., Bowers Richard C.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 613—619 (англ.)
Обзор. Библ. 16 назв. А. Бусев

70470. Амперометрическое титрование. Летинен (Amperometric titrations. Laitinen H. A.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 657—661 (англ.)
Обзор. Библ. 114 назв. А. Бусев

70471. Амперометрическое титрование. VII—VIII. Изучение положительного электрода и его применение в бромометрии. Исибаси, Фудзинага, Сайто (Isibasi Masayosi, Fujinaga Taitirô, Saitô Shikayo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., Nippon kagaku zassi., 1958, 79, № 1, 12—16 (японск.)
Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 12005.

70472. Абсорбционная спектрометрия. Меллон, Болц (Light absorption spectrometry. Mellon M. G., Boltz D. F.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 554—569 (англ.)
Обзор. Библ. 602 назв. А. Бусев

70473. Ультрафиолетовая спектрофотометрия. Херт (Uutraviolet spectrophotometry. Hirt Robert C.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 589—593 (англ.)
Обзор. Библ. 134 назв. А. Бусев

70474. Инфракрасная спектроскопия. Гор (Infrared spectroscopy Gore Robert C.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 570—579 (англ.)
Обзор. Библ. 827 назв. А. Бусев

70475. Флуорометрический анализ. Уайт (Fluorometric analysis. White Charles E.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 729—734 (англ.)
Обзор. Библ. 196 назв. А. Бусев

70476. Быстрые аналитические методы. III. Колориметрические и фотометрические методы анализа. Шмиц (Analytische Schnellmethoden. III. Kolorimetrische und phorometrische Analysenverfahren. Schmitz Werner), Bergbau-Rundschau, 1958, 10, № 5, 291—298 (нем.)
Основы колориметрич. и фотометрич. методов анализа. Сообщ. II см. РЖХим, 1956, 16324. А. Бусев

70477. Применение инфракрасных анализаторов непрерывного действия для анализа выхлопных газов. Стерджис, Биллер, Бозек, Смит (The application of continuous infrared instruments to the analysis of exhaust gas. Sturgis B. M., Biller W. F., Bozek J. W., Smith S. B. SAE Annual Meet., Preprints, s. a., № 11B, 20 pp., ill.) (англ.)
Для изучения состава выхлопных газов при различных топливах и режимах работы двигателей были применены ИК-анализаторы непрерывного действия, в частности анализатор фирмы Листон-Бекер, модель 15 и модель 19. Определялись одновременно CO, CO_2 и общее кол-во углеводородов. В результате был разработан трехканальный анализатор, модель 28, фирмы Листон-Бекер с углеводородным детектором. Приведена методика и результаты измерений с приборами, располагавшимися непосредственно в автомашине. В. Дианов-Клоков

70478. Эмиссионная спектроскопия. Скрибнер (Emission spectroscopy Scribner Bourdon F.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 596—604 (англ.)
Обзор. Библ. 263 назв. А. Бусев

70479. Абсорбция и эмиссия рентгеновских лучей. Либхафский, Уинслоу (X-ray absorption and emission. Liebhafsky Herman A., Winslow Earl H.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 580—589 (англ.)
Обзор. Библ. 231 назв. А. Бусев

70480. Количественный рентгеновский дифракционный анализ. Компленд, Брагг (Quantitative X-ray diffraction analysis. Copeland L. E., Bragg Robert H.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 196—201 (англ.)
Дана общая теория колич. дифракционного анализа многокомпонентных смесей. Используя ур-ние $I_{ij} = K_{ij}x_j/\varrho_j\mu_r^*$ (Alexander L., Klug H. P., Analyt. Chem. 1948, 20, 886), где I_{ij} — интенсивность i-ой линии j-ой компоненты, x_j — вес. д. j-ой компоненты, ρ_j — плотность, j-ой компоненты, μ_T^* — общий массовый коэф. поглощения и K_{ij} — постоянная, зависящая от свойств прибора и структуры j-ой компоненты, определяемая по чистой j-ой компоненте, авторы предлагают метод последовательных добавок j-ой компоненты и получают ф-лу: $I_{ij}/I_{kl} = \text{const}\ (x_j + \xi_j)$, где ξ_j — вес добавки в *г* на 1 *г* образца. Авторы показывают возможность использования для анализа неразрешенных линий j-ой и l-ой компонент и дают систему из $n + 1$ ур-ния для нахождения n компонента (общий случай) $I_m/I_{n+1} = a_{m1}x_1' + a_{m2}x_2' + ... + a_{mn}x_n' + a_{m,n+1}$, где m меняется от 1 до n, $Im = Imi + Im_2 + ... + Imn$ (в Im могут входить суммарные интенсивности неразрешенных линий), $a_{ij} = K_{ij}\varrho_{n+1}/\varrho_i K_{n+1 \cdot n+1}$, $x_j' = x_j/x_{n+1}$ и I_{n+1} — интенсивность хорошо разрешенной линии внутреннего стандарта. Коэф. a_{ij} могут быть найдены по смеси известного состава или вычислены. В виде примера описано определение $Ca(OH)_2$ в присутствии Ca_3SiO_5 и с $Mg(OH)_2$ в качестве внутреннего стандарта. Погрешность определения при отсутствии текстуры — до 2—3%. Л. Смирнов

70481. Теория и общие предпосылки активационного анализа. Вестермарк (Aktiveringsanalysens teori och allmänna förutsättningar Westermark Torbjörn), Svensk. kem. tidskr., 1958, 70, № 5, 211—218 (шведск.)

70482. Ядерные процессы. Мейнк (Nucleonics. Meinke W. Wayne), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part. 2, 686—728 (англ.)
Обзор литературы по применению радиоизотопов в аналитич. химии со времени опубликования пред. обзора (РЖХим, 1956, 68650) по 1957 г. Библ. 1270 назв. А. Бусев

70483. Ядерно-магнитная резонансная спектрометрия. Рейлли (Nuclear magnetic resonance spectrometry. Reilly Charles A.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 839—848 (англ.)
Обзор. Библ. 83 назв. А. Бусев

70484. **Масс-спектрометрия. Дайблер, Рис** (Mass spectrometry. Dibeler Vernon H., Reese Robert M.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 4, Part 2, 604—613 (англ.)
Обзор. Библ. 367 назв. А. Бусев

70485. **Электронная микроскопия. Рохов, Ботти** (Electron microscopy. Rochow T. G., Botty M. C.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 640—656 (англ.)
Обзор. Библ. 327 назв. А. Бусев

70486. **Химическая микроскопия. Мареш, Ковен, Кокс** (Chemical microscopy. Maresh Charles, Coven Glenn, Cox Robert), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, part 2, 829—838 (англ.)
Обзор. Библ. 460 назв. А. Бусев

70487. **Дистилляционный анализ. Лесли, Кюнер** (Distillation analysis. Leslie R. T., Kuehner E. C.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 4, Part 2, 629—631 (англ.)
Обзор Библ. 108 назв.

70488. **Газовый анализ. Хобс** (Gas analysis. Hobbs A. P.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 4, Part 2, 778—792 (англ.)
Обзор. Библ. 349 назв. А. Бусев

См. также раздел *Общие вопросы. Методы биохимических исследований* (выпуск Биологическая химия) и рефераты: Общие вопросы: отделение: Ra от Pt, Au и Ag 69980; америция-241 от примесей 70286; радиохимич. анализ с применением полярографии 69981; определение pH 70207; комплексообразование уранил-иона с о-крезотиновой к-той 70326; экстракция 71693

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Ф. П. Судаков*

70489. **Триэтиноламин как реактив для качественного анализа. Рязанов И. П., Чистота В. Д.,** Сб. научн. тр. Магнитогорский горно-металлург. ин-т, 1958, вып. 16, 146—153

Изучена возможность применения триэтаноламина (I) в качестве осадителя для разделения смесей катионов. При прибавлении 20%-ного р-ра I к р-рам, содержащим Al^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Sb^{5+} и Fe^{2+}, образуются осадки, нерастворимые в избытке I. Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} образуют с I окрашенные растворимые комплексные соединения, а Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+} и Sn^{4+} — бесцветные. Установлено, что I в сочетании с некоторыми другими осадителями ($C_2O_4^{2-}$, SCN^-, J^- и $Cr_2O_7^{2-}$) пригоден для разделения ряда катионов, обладающих близкими хим. свойствами (напр., Co^{2+} и Ni^{2+}, Hg^{2+} и Hg_2^{2+} и др.). Установлено также, что действие комплексона III, диэтилдитиокарбамината, оксихинолина и антраниловой к-ты на катионы металлов в присутствии I, во многих случаях отличается от их действия на те же катионы в отсутствие I. На основании полученных результатов разработана схема бессероводородного разделения катионов в качеств. анализе с применением I. А. Немодрук

70490. **Исследование в области качественного неорганического анализа. VII. Открытие щелочных металлов и магния. Барк, Джонс** (Studies in qualitative inorganic analysis. VII. Detection of the alkali metals and magnesium. Bark L. S., Jones W. P.), Mikrochim. acta, 1958, № 3, 406—410 (англ.; рез. нем., франц.)

Описаны 2 метода разделения щел. элементов и Mg. По 1-му методу к 0,25—0,5 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 5 капель 2 *M* $(NH_4)_2CO_3$ и 1 *мл* C_2H_5OH или CH_3OH, хорошо перемешивают и центрифугируют. Осадок двойной соли $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$ промывают, растворяют в 1—2 каплях 4 н. HCl, нагревают для удаления CO_2, охлаждают и в полученном р-ре открывают Mg^{2+} при помощи титанового желтого. К центрифугату прибавляют 5 капель смеси конц. HCl и бромной воды (1 : 1), упаривают и нагревают для удаления солей аммония. Остаток растворяют в 1 капле разб. HCl (1 : 30), прибавляют 0,25 *мл* C_2H_5OH, 1 *мл* диэтилового эфира и через 2—3 мин. центрифугируют. LiCl, обладающий хорошей растворимостью в смеси C_2H_5OH и диэтилового эфира (1 : 4), полностью остается в центрифугате, из которого выделяется после испарения р-рителя и определяется с помощью KJO_4. Осадок после центрифугирования (состоящий из NaCl и KCl) промывают смесью C_2H_5OH и диэтилового эфира (1 : 4) и растворяют в 2—3 каплях воды. Для открытия Na^+ к 1 капле полученного р-ра прибавляют 0,5 *мл* р-ра двойного ацетата уранила и меди; образование желтого осадка указывает на присутствие Na^+. В остатке р-ра открывают K^+ с помощью кобальтинитрита Na. По 2-му методу K^+ определяют из содовой вытяжки (предназначенной для определения анионов) с помощью кобальтинитрита Na. Mg^{2+} отделяют в форме $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$ и в фильтрате определяют Na^+ и Li^+, как в 1-м методе. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 64161. А. Немодрук

70491. **О 1,2-циклодекандиоксиме. Коллинс, Дил** (Note on 1,2-cyclodecane dioxime. Cillins Peter, Diehl Harvey) Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 4, 384 (англ.)

Установлено, что 1,2-циклодекандиоксим (I) образует с Ni^{2+} оранжево-желтое комплексное соединение, нерастворимое в нейтр. и аммиачных р-рах (Ni : I = 1 : 2) и экстрагируемое из этих р-ров изоамиловым спиртом (II). Р-ры комплекса в смеси II-C_2H_5OH (C_2H_5OH прибавляют к II для растворения капель воды) имеют максимумы светопоглощения при 385 и 330 *мμ* (мол. коэф. экстинкции равен 4240 и 4830 соответственно); закон Бера соблюдается при конц-ии Ni до $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ *M*. Соединение Fe^{2+}с I имеет красный цвет и растворимо в воде в присутствии аминов. Водн. р-ры комплекса Fe^{2+} в присутствии NH_3 и этилендиамина имеют максимумы светопоглощения соответственно при 543 и 550 *мμ* (мол. коэф. экстинкции равен 8080); закон Бера соблюдается при конц-ии Fe^{2+} до 10^{-4} *M*. Из кислых р-ров I количественно осаждает Pd^{2+} в виде лимонно-желтого осадка (Pd^{2+} : I = 1 : 2). С Cu^{2+} I образует темно-коричневое, нерастворимое соединение; Bi^{3+} осаждается в виде желтого осадка; Co^{2+} образует комплекс, растворимый в воде в присутствии ароматич. аминов Растворимость I в воде при 25° равна 0,52 *г/л* (0,0026 *моль/л*). В аналитич. отношении I не имеет существенных преимуществ по сравнению с диметилглиоксимом или ниоксимом. А. Зозуля

70492. **Разделение цинка и меди с помощью цианоацетамида при определении цинка. Мейер** (Separation of zinc and copper with cyanoacetamide in the determination of zinc. Maier Robert H.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 4, 321—323 (англ.)

Цианоацетамид $CNCH_2CONH_2$ (I) использован в качестве селективного маскирующего реактива для Cu^2 при определении Zn^{2+} с помощью цинкона (II). К анализируемому р-ру, содержащему Zn^{2+} и Cu^{2+}, прибавляют 10 *мл* деионизированной воды, pH устанавливают на уровне 9,4, прибавляют 40 *мг* твердого I, перемешивают, прибавляют 1 *мл* р-ра II (0,130 *г* II растворяют в 2 *мл* 1 н. NaOH и разбавляют водой до 100 *мл*), перемешивают, разбавляют водой до 50 *мл* и фотометрируют при 620 *мμ*. Окраска комплекса устойчива в течение $\geqslant$ 30 мин.; спектр поглощения комплекса Zn^{2+} с III в присутствии I идентичен спектру поглощения чистого р-ра комплекса.

Использовать р-ры I вместо твердого I не рекомендуется. При определении 0—50 γ Zn^{2+} в присутствии до 100 γ Cu^{2+} ошибка ⩽ 1,5 γ Zn^{2+}. Присутствие Fe^{3+} и Mn^{2+} сильно мешает образованию комплекса Zn^{2+} с II; добавление I не устраняет мешающего влияния этих катионов. А. Зозуля

70493. **Хроматография неорганических ионов на бумаге с использованием органических реактивов. III. Осадочная хроматография катионов с применением 8-оксихинолина. Часть 2. Нагаи** (Paper chromatography of inorganic ions by using organic analytical reagents. III. Precipitation chromatography of cations with 8-quinolinol. (Part 2). Nagai Hideo), Kumamoto J. Sci., 1957, **A3**, № 1, 81—85 (англ.)

Наилучшие результаты по разделению ионов Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+} и Co^{2+} методом осадочной хроматографии на кружках фильтровальной бумаги, пропитанной 8-оксихинолином, получены с подвижным р-рителем, состоящим из 2%-ного водн. р-ра CH_3COOH, насыщенного *н*-C_4H_9OH. Порядок расположения зон от центра к периферии: Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}. Зоны Cu^{2+} и Fe^{3+} разделяются не полностью, но между зонами Fe^{3+} и Ni^{2+} и Ni^{2+} и Co^{2+} наблюдаются узкие светлые кольцевые зоны, не содержащие никаких катионов. При обработке проявленной хроматограммы парами NH_3 происходит усиление окраски осадочных зон катионов и одновременно почти полное обесцвечивание расположенной у линии фронта р-рителя кольцевой зоны, принадлежащей самому 8-оксихинолину. В УФ-свете, однако, эта обесцвеченная фронтальная зона проявляет слабую флуоресценцию, что, по мнению автора, указывает на перенос некоторой части катионов с линией фронта р-рителя. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 832. А. Горюнов

70494. **Хроматографическое разделение вольфрама и молибдена на окиси алюминия в форме их сернистых соединений. Давришева Т. А.,** Сообщ. АН ГрузССР, 1957, 19, № 4, 421—428

Описан метод, основанный на колич. поглощении комплексного сернистого соединения W частично дегидратированной гидроокисью алюминия (ДГА) и на непоглощении сульфосоли Mo этим сорбентом. Для получения ДГА к р-ру алюмината Na прибавляют 10%-ную H_2SO_4, образующийся при этом осадок отфильтровывают, промывают водой до почти полного удаления ионов SO_4^{2-}, высушивают при 70°, измельчают до тонкого порошка, проходящего через шелковое сито (1600 *отв/см*³) и дегидратируют при 800° в течение нескольких минут. Остаточное содержание влаги в полученных препаратах (20%) ДГА является оптимальным и обеспечивает малую сорбцию Mo при практически колич. поглощении W. Оптимальные значения других факторов, влияющих на разделение элементов, следующие: pH полисульфидного р-ра сернистых производных Mo и W должен быть ~ 11, состав применяемого полисульфида Na должен отвечать ф-ле Na_2S_2 и в 100 *мл* исследуемого полисульфидного р-ра должно содержаться не более 50 *мг* W и 10 *мг* Mo. Для определения кол-ва сорбированного W столбик ДГА промывают бромной водой (для окисления сульфидов), водой, а затем теплым аммиаком. В полученном фильтрате определяют W. Mo выделяют в форме MoS_3 подкислением полисульфидного фильтрата. Хроматографированию мешают элементы, образующие труднорастворимые сульфиды или гидроокиси в полисульфидном р-ре, а также Ba и Ca, дающие нерастворимые соли с сернистыми производными W и Mo. Метод с успехом применен для разделения W и Mo при анализе шеелита. Н. Полянский

70495. **Отделение циркония от хрома и алюминия методом ионообменной хроматографии. Белявская Т. А., Чмутова М. К.,** Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 305—307

Изучена сорбция Zr, Cr и Al ионообменными смолами из 0,1—6,0 н. HCl. Анионообменные смолы (ЭДЭ-10 и АН-2Ф) в Cl-форме не сорбируют **Zr, Cr** и **Al** независимо от конц-ии HCl. Катионит **КУ-2** в **Н-форме** в разб. р-рах HCl (0,1—1,0 н.) полностью сорбирует Zr; сорбция Cr в этих условиях неполная и уменьшается с повышением конц-ии HCl; Al из 0,1 н. HCl сорбируется полностью, в то время как из 1 н. HCl почти не сорбируется. При повышении конц-ии HCl до 4—6 н. сорбция всех трех элементов полностью отсутствует. Предложен хроматографич. метод отделения Zr от Cr и Al, основанный на различии в их сорбции на катионите КУ-2 из 1 н. HCl. Колонку (высота 11, диам. 1 *см*) заполняют катионитом КУ-2 в Н-форме, промывают 1 н. р-ром HCl, вносят анализируемый р-р (кислотность 1 н. по HCl) и промывают 1 н. р-ром HCl до полного извлечения Cr и Al. Zr элюируют 4 н. р-ром HCl. А. Немодрук

70496. **Отделение урана от тория методом ионного обмена и флуорометрическое определение урана. Томик, Ладенбауэр, Поллак** (Beitrag zur Trennung des Urans von Thorium mittels Ionenaustausches und zur fluorimetrischen Uranbestimmung. Tomic Ernst, Ladenbauer Inge-Maria, Pollak Maria), Z. analyt. Chem. 1958, **161**, № 1, 28—38 (нем.)

Для отделения U от Th с некоторыми изменениями использован ранее описанный метод (РЖХим, 1957, 48253), основанный на поглощении анионитом отрицательно заряженного хлоридного комплекса U (6+) из сильносолянокислых р-ров. Th в этих условиях анионных комплексов не образует. U хорошо сорбируется амберлитом IRA-400 в Cl-форме из 5 н. HCl и количественно из 6—6,5 н. HCl. Однако для осуществления колич. поглощения U из 6,5 н. HCl р-р должен содержать ⩽ 5 *мг* U при скорости пропускания р-ра через колонку 12 капель в 1 мин. Колонку диам. 7 *мм* заполняют амберлитом IRA-400 в Cl-форме с размером зерен 0,2—0,4 *мм* на высоту 12 *см* и перед использованием промывают пропусканием 50 *мл* 6,5 н. HCl. После пропускания анализируемого р-ра колонку снова промывают 6,5 н. р-ром HCl, а затем элюируют U 1 н. р-ром HCl, которую пропускают со скоростью 12 капель в 1 мин. Описанный метод позволяет отделить U и Th от Mn, Bi, Cd, Sn и Hg. Th отделяется не только от этих элементов, но также и от Fe, Cu, Co, Mo, Pb, W, Zn, Ti, щел. и щел.-зем. металлов, а U — от Mn, Bi, Cd, Sn, As, Ni, Al, Hg и Cr. Для определения U в элюате применяют полярографич. или флуорометрич. методы. При флуорометрич. определении U анализируемый р-р в Pt-тигле выпаривают досуха и к остатку добавляют 5 *г* смеси $Na_2CO_3 + K_2CO_3 + NaF$ с отношением компонентов 45 : 45 : 10. Тигель накрывают, прокаливают 20 мин. при 640°, охлаждают, плав переносят на часовое стекло, выдерживают ~ 24 часа в эксикаторе (для установления постоянной интенсивности флуоресценции) и производят измерение на флуорометре Ланге, снабженном зеркальным гальванометром. Присутствие 1—10 γ Cr, Mn, Co, Ni, Ag, La, Pt, Au, Pb, Ce, Pr и Nd, 10—50 γ Fe, Cu, Zn, Sn и Th, 50—1000 γ Ti и W гасит флуоресценцию U на 10%. При освещении очень коротковолновым светом флуоресцирует и Nb, но гораздо слабее U. Н. Полянский

70497. **К вопросу о разделении селена и теллура катионитом. Зелянская А. И., Быков И. Е., Горшкова Л. С.,** Тр. Ин-та металлургии. Уральский фил. АН СССР, 1957, вып. 1, 151—154

Изучена возможность разделения Se и Te методом ионного обмена на катионите эспатит КУ-1 в Н-форме.

Зерна катионита насыпали в трубку высотой 200 *мм*, диам. 25 *мм*, промывали 5%-ным р-ром HCl и водой до нейтр. р-ции. Содержание Se и Te в фильтрате определяли полярографически на фоне, 0,5 *M* по NH_4Cl, 0,5 *M* по NH_4OH, 0,1 *M* по Na_2SO_3 и содержащем 0,002% желатины. Опытами с индивидуальными р-рами установлено, что как в кислых, так и в щел. средах Se полностью переходит в фильтрат, а Te при pH 2,7—8,5 полностью сорбируется катионитом. Для вымывания Te применяли NH_4OH (1 : 3 или 1 : 2). Опытами с р-рами, содержащими оба элемента, установлено, что при pH 1,4 Se полностью переходит в фильтрат, а Te сорбируется катионитом и может быть вымыт р-ром NH_4OH (150 *мл*). Катионит можно регенерировать промыванием водой, 5%-ным р-ром HCl и снова водой до нейтр. р-ции по метиловому оранжевому. При pH 1,5—3,7 Cu, Fe, Pb и Zn полностью сорбируются указанным катионитом, что может быть использовано для колич. отделения Se от Cu, Fe и Zn. Из р-ров, содержащих Te в паре с Cu, Fe, Zn или Pb, Te сорбируется катионитом, а степень извлечения Te р-ром NH_4OH составляет 70—85%. Установлено, что из слабокислого р-ра, содержащего комплексон III, сорбируются только Te и Pb, а из аммиачного р-ра в присутствии сегнетовой соли — только Cu и Zn. Т. Леви

70498. **Кулонометрически-потенциостатический анализ в области миллиграммовых количеств. Людеринг** (Coulometrisch-potentiostatische Analyse im Milligramm-Bereich. Ludering Hans), Arch. Eisenhüttenwesen, 1958, **29**, № 3, 173—177. Diskuss., 177—178 (нем.)

Для определения малых кол-в в-ва кулонометрич. методу следует предпочесть потенциостатич. метод (ПМ), основанный на титровании анализируемого р-ра до достижения определенного конечного значения потенциала индикаторного электрода (ИЭ). В электролитич. ячейке для титрования платиновый ИЭ отделен от 2-го Pt-электрода пористой диафрагмой из глины. В ячейке предусмотрены отверстия для ввода и вывода индифферентного газа (CO_2). ПМ использован для определения Fe окислением Fe^{2+} или восстановлением Fe^{3+}. Восстановление производят при 500 *мв*; при этом не дотитровывается 0,01% в-ва. В результате анализа вводится систематич. ошибка связанная с восстановлением остатка растворенного O_2 и образованием гидрида на Pt-электроде. Влияние этой ошибки на результаты определения уменьшается с увеличением кол-ва Fe в анализируемом р-ре. Определение Cr с помощью ПМ основано на восстановлении Cr (6+) до Cr (3+) в кислом р-ре при 500 *мв*. В случае определения Cr и Fe при их совместном присутствии сначала находят сумму Cr + Fe восстановлением при 500 *мв*, а затем определяют только Fe окислением Fe (2+) до Fe (3+) при 1000 *мв*. Этот метод с успехом применен для определения Fe и Cr в феррохроме (ФХ) и карбидах Cr. Если возможно, ФХ растворяют в HCl (1 : 1), р-р упаривают с конц. H_2SO_4 и еще до окончания удаления HCl добавляют несколько капель конц. HNO_3 для растворения нерастворившегося остатка ФХ. По окончании выделения HCl р-р охлаждают, разбавляют водой и окисляют Cr^{3+} персульфатом аммония в присутствии Ag^+, которое затем удаляют в форме AgCl добавлением NaCl и отфильтровыванием осадка. Нерастворимые в к-тах пробы ФХ и карбиды Cr переводят в растворимое состояние сплавлением с Na_2O_2 + + Na_2CO_3 + K_2CO_3, плав растворяют в воде, содержащей H_2SO_4, и определяют Fe и Cr с помощью ПМ. Полученные результаты в пределах 1% согласуются с данными других методов. Н. Полянский

70499. **Кулонометрическое титрование урана и смеси урана и ванадия трехвалентным титаном. Кеннеди, Лингейн** (Coulometric titration of uranium and uranium-vanadium mixtures with +3 titanium. Kennedy John H., Lingane James J.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 3, 240—244 (англ.)

Установлена возможность кулонометрич. титрования U (6+) электролитически генерируемыми ионами Ti^{3+} в среде 8F H_2SO_4 на Pt-катоде в присутствии Fe^{2+} в качестве катализатора. Титрование производили в стакане емк. 200 *мл*. Генераторный катод изготовлен из Pt-фольги; анод (Pt-проволока) помещали в стеклянную трубку, отделенную от катодной части пористой стеклянной диафрагмой. Воздух из титруемого р-ра удаляли пропусканием N_2. Конечную точку титрования устанавливали по падению силы тока между двумя индикаторными Pt-электродами, на которые налагали постоянное напряжение 250 *мв*. К титруемому р-ру прибавляли 10 *мг* $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$ (катализатор). Для устранения мешающего влияния восстанавливающихся примесей (Fe^{3+}) проводили предварительное титрование фонового электролита до добавления анализируемого уранилацетата. Для титрования использования 0,6F $Ti(SO_4)_2$ в 8F H_2SO_4. При определении 224,7—8,925 *мг* U ошибка составляет ±0,07%. Производили также титрование смеси U (6+) и V (5+) с соотношениями U : V от 20 : 1 до 1 : 1; ошибка определения U ±0,3%, V ±0,5%. На 1-й стадии титрования в этом случае происходит восстановление V (5+) → V (4+), а затем одновременное восстановление V (4+) → V (3+) и U (6+) → U (4+). При титровании смеси U (6+) + V (5+) катализатор Fe^{2+} добавляли вскоре после 1-й конечной точки. Содержание U (6+) находили вычитанием кол-ва V (5+), найденного по 1-й конечной точке титрования. В. Миркин

70500. **Электрометрическое исследование реакции между двухвалентной ртутью и тиосульфатом натрия. Саксена** (Electrometric study on the reaction between mercuric (mercury) and sodium thiosulphate. Saxena Ram Sahai), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 7, 161—162 (англ.)

Р-ция между Hg^{2+} (в форме $HgCl_2$ или $Hg(NO_3)_2$) и $Na_2S_2O_3$ исследована потенциометрически с применением Pt-фольги в качестве индикаторного электрода (ИЭ), соединенного с насыщ. к. э. посредством мостика из NH_4NO_3. Установлено, что при добавлении р-ра $Na_2S_2O_3$ к р-ру Hg^{2+} разность потенциалов между ИЭ и насыщ. к. э. представляется кривой с перегибом в точке, соответствующей образованию $HgCl_2 \cdot 2HgS$ (соотношение $Na_2S_2O_3$: Hg = 2 : 3). Отчетливая конечная точка и хорошая воспроизводимость изменений позволяют применить потенциометрич. метод для определения Hg^{2+} и $S_2O_3^{2-}$. В присутствии C_2H_5OH перегиб кривой титрования становится еще более резким. Обратное титрование (титрование $Na_2S_2O_3$ р-рами Hg^{2+}) не дает удовлетворительных результатов. А. Немодрук

70501. **Изучение условий отделения висмута от кобальта электролизом и полярографического определения последнего. Бусев А. И., Коваленко П. Н.,** Вестн. Моск. ун-та, 1957, № 5, 151—156

Разработаны условия электролитич. отделения Bi от Co в азотнокислом р-ре в отсутствие комплексообразующего компонента и без контроля катодного потенциала: конц-ия HNO_3 0,1—0,2 н.; т-ра — 70°; напряжение — 2,0 *в*; продолжительность электролиза 60 мин. Изучены также условия определения малых конц-ий Co полярографич. методом после электролитич. осаждения Bi. Резюме авторов

70502. **Полярографическое исследование на фоне расплавленной буры. 2. Полярография олова, сурьмы и висмута. Калабалина К. М., Делимарский Ю. К.,** Укр. хим. ж., 1958, 24, № 2, 152—157

Описано полярографич. поведение SiO_2, Sb_2O_3 и Bi_2O_3 на фоне расплавленной $Na_2B_4O_7$. Полярограммы

снимали при 820° и чувствительности (S), равной 1 : 2500. Установлено, что для всех указанных соединений наблюдается прямолинейная зависимость между величиной диффузионного тока (i_d) и конц-ней (N) (в мольных долях). Все полученные полярограммы лучше описываются ур-нием Гейровского — Ильковича, чем ур-нием Кольтгофа — Лингейна. Потенциал полуволны ($E_{1/2}$) не является линейной функцией $\lg N/2$. В случае SnO_2 $E_{1/2}$ (0,760 *в*) постоянен в первом приближении; в случае Sb_2O_3 наибольшее отклонение от среднего значения $E_{1/2}$ (0,382 *в*) составляет 0,022 *в*. В случае Bi_2O_3 $E_{1/2} = 0{,}800$ *в* при $N = 0{,}001$ и сдвигается в сторону более положительных значений при увеличении N, но не в линейной зависимости. Отмечено, что процессы полярографич. восстановления соответствуют переходу SnO_2 в SnO и Sb_2O_3 в Sb_2O_4 или Sb_2O_5. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 24724.

Т. Леви

70503. Полярографическое определение меди, кадмия и цинка. Хе Ген Хэ, Хвахак ка хвакак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1957, 1, № 6, 365—373 (кор.)

При определении Cu в рудах анализируемую пробу, содержащую 0,001—6% Cu, сначала обрабатывают 15 *мл* конц. HCl и 5 *мл* HNO_3, а затем отдымляют с 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1). Полученный р-р разбавляют, производят осаждение 25%-ным NH_4OH и фильтрат полярографируют. Если в руде содержится > 10% Fe или Al, то производят повторное осаждение Fe^{3+} и Al^{3+}. Осадок промывают 2%-ным р-ром $(NH_4)_2SO_4$. Если в руде содержится > 0,5% Co, то производят отделение Cu от Co путем осаждения. При определении Cd в серном колчедане анализируемую пробу (1—2 *г*), содержащую 0,1—5% Cd, обрабатывают 15 *мл* конц. HCl при кипячении, фильтруют, к фильтрату добавляют 5—10 капель 30%-ной H_2O_2 и осаждают $Fe(OH)_3$. Перед полярографированием к р-ру прибавляют 1,5 *г* твердого $NaSO_3$ и 5 капель 1%-ного р-ра желатины на каждые 20 *мл* р-ра и выдерживают 20—30 мин. Этот метод применим в присутствии растворимых в HCl солей Cu и Mn в кол-вах < 0,2 и 0,5% соответственно. Если в анализируемой руде содержится 0,001—0,1% Cd и > 0,2% растворимых в HCl солей Cu, то пробу обрабатывают соляной к-той, удаляют H_2S, добавляют 10—15 *мл* конц. HNO_3, кипятят, отдымляют с 5 *мл* конц. H_2SO_4, разбавляют водой, осаждают аммиаком, переосаждают аммиаком, кипятят для удаления NH_3, добавляют 2—5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) на каждые 100 *мл* р-ра и осаждают Cu 10%-ным р-ром $Na_2S_2O_3$. Фильтрат кипятят до полного разложения Na_2SO_3, нейтрализуют аммиаком и осаждают Cd 2%-ным р-ром Na_2S (если недостаточно Zn, то добавляют $ZnSO_4$). Осадок растворяют в HCl (1 : 1), прибавляют 10—20 *мл* 30%-ной H_2O_2, упаривают до 3—5 *мл*, нейтрализуют аммиаком, добавляют 5 капель 1%-ного р-ра желатины и 0,5 *г* твердого Na_2SO_3, разбавляют водой до определенного объема и через 15 мин. полярографируют. Этот метод является наиболее универсальным. При определении Zn в рудах при содержании < 0,5% Mn анализируемую пробу (1 *г*) обрабатывают 10 *мл* конц. HCl, кипятят до полного удаления H_2S, добавляют 10 *мл* конц. HNO_3, выпаривают до выделения осадка, отдымляют с H_2SO_4, разбавляют водой, нейтрализуют аммиаком, отфильтровывают осадок и фильтрат полярографируют. Если в руде содержится до 5% Mn, то после осаждения гидроокисей к анализируемому р-ру прибавляют 20 *мл* р-ра, содержащего 100 *г* NH_4Cl и 100 *мл* 25%-ного NH_4OH в *л*, и H_2O_2 до полного окисления Mn, выдерживают 1 час, прибавляют 2 *г* твердого Na_2SO_3 и 1%-ный р-р желатины, разбавляют водой до определенного объема и через 30 мин. полярографируют. В присутствии Ni, Co, Mn и большого кол-ва Fe анализируемую пробу (0,5—2 *г*) обрабатывают царской водкой, отдымляют с H_2SO_4 (1 : 1), разбавляют водой (20 *мл*), прибавляют 10 *мл* 25%-ного р-ра NH_4SCN и экстрагируют изоамиловым спиртом (25 *мл*), реэкстрагируют (2 раза) спец. р-ром (25 *мл* 25%-ного р-ра NH_4SCN + 6 *мл* H_2SO_4, 1 : 1 в 1 *л* воды) и полярографируют. Если соотношение Cu : Cd : Zn в анализируемой руде составляет 10 : 1 : 1, то можно производить одновременное полярографирование этих элементов.

Ли Мен-юн

70504. Фотометрическое определение конечной точки титрования йодатом в присутствии двухвалентной ртути. Бапат, Татвавади (Application of colorimetric end-point to iodate procedures in presence of mercuric mercury. Bapat M. G., Tatwawadi S. V.), Analyt. chim. acta, 1958, **18**, № 4, 334—338 (англ.)

При титровании некоторых восстановителей (As^{3+}, гидразин, тиосульфат, роданид) с помощью JO_3^- в кислом р-ре в присутствии Hg^{2+} возможны две конечные точки, отвечающие соответственно восстановлению JO_3^- до J^- (кислотность 1,5—2,5 н.) и окислению J^- до J^+ (кислотность 2—6 н.). В 1-й стадии титрования (восстановление JO_3^- до J^-) постепенно развивается красная окраска J_2, интенсивность которой достигает максимума при выполнении титрования наполовину, а затем снова убывает до минимума (1-я точка), так как образующийся вначале J_2 восстанавливается до J^-, причем этот переход окраски ускоряется при добавлении Hg^{2+}. При высокой кислотности $[HgJ_4]^{2-}$ разрушается и выделившийся J^- окисляется избытком JO_3^- до J^+ (изменение окраски р-ра происходит аналогично 1-му случаю). Этот факт использован для фотометрич. определения конечной точки при титровании As (3+), SCN^-, $S_2O_3^{2-}$ и гидразина (используют светофильтр с максимумом пропускания в области 450—500 *мμ*). Титрование As (3+) можно выполнять в соляно- и сернокислых р-рах; SCN^-, $S_2O_3^{2-}$ и гидразин лучше титровать в солянокислом р-ре. Прямое титрование SCN^- неудобно из-за медленного протекания р-ции, поэтому лучше использовать косвенную методику (избыток JO_3^- оттитровывают р-ром As^{3+}). Описанный метод позволяет определять до 5 *мг* указанных восстановителей с точностью до 97—98%.

А. Зозуля

70505. Спектральные методы определения ниобия, тантала, циркония, титана, бериллия и индия. Номоконова Н. А., Морозова И. Ф., Тр. Всес. Магаданск. н.-и. ин-та — I М-ва цветн. металлургии СССР, 1957, разд. 4, вып. 19, 14—20

При определении Nb, Ta, Zr и Ti к 1 *г* угольного порошка прибавляют 1 *мл* 2%-ного р-ра молибдата аммония, сушат и прокаливают при 400°. Навески пробы и эталонов 0,2, 0,5 и 1,0 *г* смешивают в соотношении 1 : 1 с приготовленным угольным порошком и набивают в отверстия двух угольных электродов (диаметр отверстия 1,3 *мм*, глубина 5 *мм*, внешний диаметр утоненной части угольного электрода 2,6 *мм*). Спектры фотографируют на спектрографе ИСП-22 со сфероцилиндрич. линзой, установленной на 20 *см* от щели и на 65 *мм* от дуги. Спектры возбуждают в дуге переменного тока. Ширина щели спектрографа 0.025 *мм*, фотопластинки спектральные, тип I. Градуировочные графики строят в координатах ΔS, $\lg C$ по образцам руд или искусств. смесей. Nb и Ta определяют одновременно; определяемая конц-ия для Nb и Ta 0,03—2,0%, для Zr 0,12—2,0%. Аналитич. линии (в А): Nb 2950,9 — Mo 2930,5, Ta 2685,1 — Mo 2930,5, Zr 2571,4 — Mo 2683,2, Ti 3078,6 — Mo 2930,5. Ошибка анализа ±8%. При определении Be и In 100—200 *мг* пробы вводят в пламя дуги на бумажных полосках

при горизонтально расположенных электродах. К пробам или эталонам (2 *г*) прибавляют 1 *мл* 1,5%-ного р-ра Cr (внутренний стандарт для Be); внутренним стандартом для In служит Bi (2%) или Cd (5%). Полоски бумаги длиной 20 *см* пропитывают р-ром $(NH_4)_2SO_4$ и вводят в пламя дуги передвижением от руки в течение 100—120 сек. при силе тока 8 *а*. Аналитич. линии (в А): Be 2348,6 — Cr 2855,7 для конц-ий 0,001—0,2% и Be 2650,5 — Cr 2677,2 для конц-ий 0,2—2,0%; In 2710,3, 3039,3, 3256,1, 3258,5; Bi 2898,0; Cd 3261,1 и Sb 2877,9. Ошибка анализа ±5—8%. Возможно наложение линий Ge и Mn. Положение градуировочных графиков сильно зависит от валового состава проб.
Г. Кибисов

70506. **Химические методы определения индия, германия, бериллия, ниобия и тантала. Канюкова М. В.**, Тр. Всес. Магаданск. н.-и. ин-та — I. М-ва цветн. металлургии СССР, 1957, разд. 4, вып. 19, 1—13

Приведены подробные методики колориметрич. определения In (по желто-зеленой окраске р-ра оксихинолинового комплекса In в CCl_4), Ge (по розово-красной окраске водн. суспензии фенилфлуоронового комплекса Ge, стабилизированной желатиной), Be (по синей окраске хинализаринового комплекса Be), Nb (по желто-зеленой окраске комплекса $Nb^{(5+)}$ с SCN^-) и Ta (по желто-зеленой окраске пирогаллолового комплекса Ta в щавелевокислой среде). В основу методик положены колориметрич. методы, разработанные ранее научными сотрудниками Гиредмета и Укргиредмета.
Ф. Судаков

70507. **Висмутиол II как аналитический реактив. Часть XII. Определение мышьяка, сурьмы и олова. Маджумдар, Сингх** (Bismuthiol II as an analytical reagent. Part XII. Estimation of arsenic, antimony and tin. Majumdar A. K., Singh B. R.), Z. analyt. Chem., 1958, **161**, № 4, 261—263 (англ.)

Установлено, что при обработке анализируемого р-ра, содержащего Sn, 0,5%-ным р-ром K-соли висмутиола II (I) Sn^{2+} осаждается в форме темно-желтого осадка $Sn(C_8H_5N_2S_3)_2$. Однако в присутствии избытка I осаждается смесь указанного соединения с органич. дисульфидом. Ион Sn (4+) окисляет I с образованием красно-желтого комплекса неопределенного состава. С As (3+) и Sb (3+) I дает трудно растворимые в воде соединения $As(C_8H_5N_2S_3)_3$ и $Sb(C_8H_5N_2S_3)_3$, плавящиеся соответственно при 73 и 104° и не разлагающиеся при нагревании до 120°. pH начала осаждения указанных соединений составляет соответственно 3,7 и 5,2. Колич. осаждение комплексов наблюдается только в кислой среде (0,1 н. по HCl или H_2SO_4) в присутствии NaCl или NH_4Cl в качестве коагулирующего агента. Если анализируемый р-р содержит тартраты, то осаждение производят из еще более кислых р-ров (0,4—0,5 н. HCl при осаждении As и 0,2 н. при осаждении Sb). Выделяющийся осадок отфильтровывают, промывают небольшим кол-вом 0,1 н. HCl и высушивают при 50—60° до постоянного веса. При осаждении As в качестве коагулирующего агента лучше пользоваться NaCl, так как в присутствии NH_4Cl получаются заниженные результаты. Часть XI см. РЖХим, 1958, 70527.
Н. Полянский

70508. **Полярографическое определение лития, рубидия и цезия. Шебер, Гутман** (Über die polarographische Bestimmung von Lithium, Rubidium und Cäsium. Schöber G., Gutmann V.), Mikrochim. acta, 1958, № 3, 319—320 (нем.; рез. англ., франц.)

Установлено, что Li^+ в 80%-ном изопропаноле (I) в отличие от водн. р-ров полярографически определяется с хорошей точностью (ошибка $\leqslant$ 1%). Потенциал полуволны ($E_{1/2}$) составляет — 2,37 *в* (при 20—30°). В качестве фонового электролита пригоден 0,1 *M* р-р $(C_2H_5)_4NOH$ (II). Полярографич. определение Rb^+ и Cs^+ в 80%-ном I также дает хорошие результаты; в качестве фоновых электролитов в этом случае пригодны II или LiOH, конц-ия которых должна быть соответственно в 100 и 50 раз выше конц-ии Rb^+ или Cs^+. $E_{1/2}$ для Rb^+ —1,97 *в*, для Cs^+ —2,03 *в*. Ошибка определения Rb^+ и $Cs^+ \sim 0,5\%$. Раздельное определение Rb^+ и Cs^+ в их смесях невозможно. Rb^+ и Li^+, а также Cs^+ и Li^+ могут быть определены одновременно в 80%-ном I на фоне 0,1 *M* р-ра II с хорошей точностью.
А. Немодрук

70509. **Новый метод полумикрогравиметрического определения меди. Армяну, Бардан** (O nouă metodă pentru determinarea semi-microgravimetrică a cuprului. Armeanu V., Bardan D.), Rev. chim., 1958, 9, № 2, 105—107 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Установлено, что при взаимодействии комплексных солей $[CuPhen_2]SO_4$, где Phen — *м*-фенилендиамин, и $K_2[HgJ_4]$ образуется устойчивое соединение состава $[CuPhen_2]\cdot[HgJ_4]$ в виде черных кристаллов, трудно-растворимых в воде и органич. р-рителях и практически нерастворимых в избытке реактива. Это соединение пригодно для гравиметрич. определения Cu. 10—20 *мл* анализируемого р-ра (10—50 *мг* Cu) подкисляют серной к-той и прибавляют 4—5 *мл* 10%-ного р-ра CH_3COONa (для создания буферной среды) и 2%-ный р-р *м*-фенилендиамина до образования черного осадка $[CuPhen_2]SO_4\cdot H_2O$. Полученный осадок растворяют в H_2SO_4 (1 : 50) и к р-ру прибавляют по каплям при постоянном перемешивании р-р $K_2[HgJ_4]$ (к 2%-ному р-ру $HgCl_2$ прибавляют 10%-ный р-р KJ до растворения образовавшегося при этом осадка HgJ_2) до полноты осаждения. Через 15 мин. осадок отфильтровывают, промывают спец. р-ром (1 *мл* 2%-ного р-ра $HgCl_2$ + миним. кол-во 10%-ного р-ра KJ + 1 *мл* 2%-ного р-ра *м*-фенилендиамина + 120 *мл* воды) и водой, высушивают при 105—110° и взвешивают. Фактор пересчета 0,06433. Относительная ошибка $\leqslant$ 1,5%.
Б. Маноле

70510. **Новый титриметрический метод определения меди при помощи ферроцианида калия. Козлов А. С., Багреев В. В.**, Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 300—304

Разработан титриметрич. метод определения Cu, основанный на осаждении Cu^{2+} ферроцианидом K (I) в форме $(NH_4)_2CuFe(CN)_6$ из слабоаммиачного р-ра в присутствии аммониевых солей. После отделения образующегося осадка избыток I оттитровывают р-ром $ZnSO_4$ с применением дифениламина в качестве индикатора. Сравнение результатов определения Cu в малахитах, стандартных образцах окисленной Cu-руды и хвостах Cu-флотации предложенным и йодометрич. методами показало отсутствие заметной разницы (расхождение результатов в случае определения Cu в малахитах $\leqslant$ 0,24%, в других случаях еще меньше). Определению Cu разработанным методом мешают металлы, образующие с I нерастворимые ферроцианиды.
А. Немодрук

70511. **Микроопределение меди. Гельберг, Гаджиу** (Contribuţii la microdozarea cuprului. Ghelberg W. N., Gagiu M.), Rev. chim., 1958, 9, № 2, 99—100 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Установлено, что интенсивность развиваемой при взаимодействии тетрагидрострихнина (I) с H_2O_2 окраски увеличивается в присутствии малых кол-в соли Cu пропорционально конц-ии прибавляемой соли, действующей каталитически на указанную р-цию. Р-р I получают восстановлением 0,25%-ного р-ра стрихнина в конц. HCl водородом в момент выделения. Для микроопределения Cu^{2+} к 2 *мл* свежеприготовленного р-ра I прибавляют 1—10 *мл* анализируемого р-ра

(в зависимости от конц-ии Cu), 2—4 капли 3%-ной H_2O_2, выдерживают 5—10 мин. и возникающую красную окраску сравнивают с окраской стандартных р-ров, приготовленных в аналогичных условиях. Этим методом можно определить Cu в биологич. р-рах и в других р-рах, содержащих следовые кол-ва Cu (0,00001—1,00 *мг/мл*). Метод непригоден в присутствии Mn (7+), Cr (3+), Cr (6+) (0,0005 *мг/мл*), Fe^{3+} (0,0025 *мг/мл*), Mg^{2+} (0,025 *мг/мл*), NO_2^- (0,00025 *мг/мл*), PO_4^{3-} (0,0125 *мг/мл*) и $Fe(CN)_6^{3-}$ (0,015 *мг/мл*). Б. Маноле

70512. **Образование внутрикомплексных соединений двухвалентной меди с аммониевой солью ауринтрикарбоновой кислоты. II. Микроопределение меди фотометрическим методом. Мукхерджи, Дей** (Chelate formation of ammonium aurintricarboxylate with bivalent copper. II. Micro-determination of copper by the colorimetric method. Mukherji Anil K., Dey Arun K.), Analyt. chim. acta, 1958, **18**, № 6, 546—550 (англ.)

Окрашенное внутрикомплексное соединение Cu^{2+} с аммониевой солью ауринтрикарбоновой к-ты (I), имеющее максимум светопоглощения при 540 *мм*, использовано для фотометрич. определения микроколичеств Cu^{2+}. Установлено, что для получения удовлетворительных результатов необходимо прибавлять к анализируемому р-ру по крайней мере 20-кратный избыток I. Интенсивность окраски комплекса можно измерять на спектрофотометре или на фотоколориметре с соответствующим светофильтром. Окраска при комнатной т-ре устойчива в течение длительного времени, но ослабляется при > 30°. Оптимальный pH для развития окраски 5,3—6,7. Открываемый минимум Cu 1,7 ч. на 1 млн. Разработаны оптимальные условия определения Cu с помощью I; изучено мешающее влияние посторонних ионов и спектрофотометрически установлены их допустимые конц-ии. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 64012. Резюме авторов

70513. **Висмутиол II как аналитический реактив. Часть X. Определение меди. Маджумдар, Сингх** (Bismuthiol II as an analytical reagent. Part X. Estimation of copper. Majumdar A. K., Singh B. R.), Z. analyt. Chem., 1958, **161**, № 2, 81—86 (англ.)

Детально изучена р-ция висмутиола II (I) с Cu^+ и Cu^{2+}. Описан метод гравиметрич. определения Cu при помощи I. Установлено, что Cu^+ и Cu^{2+} дают с I соединения состава $CuC_8H_5N_2S_3$ и $Cu(C_8H_5N_2S_3)_2$ соответственно. Изучена термич. устойчивость полученных комплексов. Найдено, что оба соединения устойчивы в присутствии HCl, H_2SO_4, HNO_3, а также уксусной, винной и лимонной к-т; комплекс Cu^+ с I нерастворим, а комплекс Cu^{2+} с I растворим в т-ре комплексона III. Комплекс Cu^{2+} с I обладает также более высокой растворимостью в $CHCl_3$ и этилацетате и имеет более низкие т-ры плавления и разложения. Для осаждения комплекса Cu^{2+} с I кислый (0,1 н. по HCl и ⩽ 0,5 н. по CH_3COOH) р-р $CuSO_4$, содержащий 1—2 *г* NH_4NO_3 и разбавленный водой до 125 *мл*, нагревают на кипящей водяной бане и прибавляют по каплям избыток 0,5%-ного водн. р-ра I при постоянном помешивании. Осадок отфильтровывают, промывают теплой водой, высушивают при 105—110° и взвешивают; фактор пересчета на Cu 0,1236. Присутствие ионов, щел., щел.-зем. металлов, Mn^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} не мешает определению. MoO_4^{2-}, VO_3^-, WO_4^{2-} удерживают в р-ре добавлением 1—4 ч. винной к-ты и проведением определения при pH 4—6. Мешают Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, ионы редкоземельных элементов, Be^{2+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, UO_2^{2+} (вследствие гидролиза), а также ионы Bi, As, Sn^{2+}, Sb и Zn^{2+} (образуют осадки с I). Влияние Ag^+ и Hg^{2+} предотвращают добавлением 5—20 ч. KJ. При осаждении комплекса Cu^+ с I Cu^{2+} предварительно восстанавливают добавлением избытка KJ (с последующим восстановлением свободного J_2 р-ром SO_2) или 1—2 ч. KCN. Осаждение в этом случае ведут по вышеописанной методике из р-ра, ⩽ 0,1 н. по минер. к-те или ⩽ 1 н. по уксусной к-те (при pH > 7 растворимость осадка повышается). В присутствии Ag^+ и Hg^{2+} в анализируемый р-р вводят избыток KJ, а в присутствии Cd^{2+}, Pb^{2+} и Zn^{2+} вводят комплексон III. Проведением определения при pH 4—7 в присутствии винной к-ты устраняют мешающее влияние Fe, Al, Cr, Ti, Th, Zr, редкоземельных элементов, Be, As, Sn, Sb, UO_2^{2+}, MoO_4^{2-}, VO_3^-, WO_4^{2-} и PO_4^{3-}. Часть IX см. РЖХим, 1957, 71889. Р. Моторкина

70514. **Спектрофотометрическое определение меди в форме внутрикомплексного соединения с 2-фуроилтрифторацетоном. Берг, Дей** (The spectrophotometric determination of copper as the 2-furoyltrifluoracetone chelate. Berg Eugene W., Day M. C.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 6, 578—581 (англ.)

Установлено, что внутрикомплексное соединение Cu^{2+} с 2-фуроилтрифторацетоном (I) может быть количественно осаждено из водн. р-ров и экстрагировано органич. р-рителями. Органич. экстракты, окрашенные в интенсивно зеленый цвет, имеют максимум светопоглощения при 660 *мμ*. Хотя I не является специфич. реактивом для Cu, но внутрикомплексные соединения большинства других металлов с I или бесцветны, или не экстрагируются органич. р-рителями, или не поглощают света при 660 *мμ*. На основе полученных данных разработан быстрый, чувствительный и достаточно специфич. спектрофотометрич. метод, пригодный для определения таких малых кол-в Cu, как 1 *мг* Cu при конц-ии 5 ч. на 1 млн. Из обычных элементов определению Cu мешают только Te, V, Ce, Ni и Pd. Метод применим для определения Cu в бронзах и Al-сплавах. Резюме авторов

70515. **Комплексометрическое определение меди в рудах и продуктах их обогащения. Файнберг С. Ю., Филатова Л. Н.**, Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 5, 534—535

Описан комплексометрич. метод определения Cu, основанный на применении в качестве индикатора мурексида, образующего с Cu^{2+} менее прочный комплекс, чем комплексон III. 0,25 *г* Cu-концентрата или 0,5 *г* руды растворяют в 10 *мл* смеси (3 : 1) HNO_3 и HCl, упаривают до сиропообразного состояния, прибавляют 10 *мл* смеси (5 : 2 : 3) H_2SO_4, HCl и воды, упаривают до появления паров H_2SO_4, охлаждают, прибавляют 40 *мл* воды, кипятят несколько минут, охлаждают, фильтруют и промывают 20%-ным р-ром H_2SO_4 (в отсутствие Pb р-р фильтруют горячим и промывают горячим р-ром H_2SO_4). Фильтрат нагревают до кипения, прибавляют 20%-ный р-р $Na_2S_2O_3$ (для осаждения Cu в форме CuS) и кипятят до полной коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой (слабо подкисленной H_2SO_4) до отрицательной р-ции Fe^{2+} в промывной воде. Фильтр с осадком высушивают и прокаливают (~20 мин. при 500°). Остаток растворяют в 3 *мл* HNO_3 (1 : 1), р-р упаривают до 2—3 капель, прибавляют ~ 100 *мл* воды, нагревают до полного растворения, охлаждают, добавляют 1—2 *мл* 5%-ного р-ра NH_4F, 10 *мл* буферной смеси (100 *мл* 1 н. CH_3COOH и 900 *мл* 1 н. CH_3COONa), смесь мурексида с NaCl (1 : 200) и титруют 0,05 *M* р-ром комплексона III до перехода желтой окраски р-ра в вишнево-розовую. Полученные результаты удовлетворительно совпадают с данными иодометрич. определения. А. Немодрук

70516. **Определение меди в морской воде, силикатных породах и биологических материалах. Райли, Синхасени** (The determination of copper in sea water, silicate rocks and biological materials. Riley

J. P., Sinhaseni P.), Analyst, 1958, 83, № 986, 299—304 (англ.)

Описан метод, основанный на применении р-ра 2,2′-дихинолила (I) в *н*-гексаноле, являющегося специфич. реактивом для экстрагирования и определения Cu. Морскую воду фильтруют через фильтрующую воронку, к 900 *мл* фильтрата прибавляют 5 *мл* 25%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$, 10 *мл* 1 н. CH_3COONa и встряхивают 5 мин. в делительной воронке емк. 1 *л* с 8 *мл* 0,03%-ного р-ра I в *н*-гексаноле. Водн. слой отделяют, прибавляют 2 *мл* 25%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ и встряхивают 3 мин. с 3 *мл* р-ра I. Водн. слой отделяют и еще раз экстрагируют р-ром I (3 *мл*). К объединенному *н*-гексаноловому экстракту прибавляют 0,5 *мл* 1%-ного спирт. р-ра гидрохинона, разбавляют до 50 *мл* *н*-гексанолом и фотометрируют при 540 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения воду. Описано применение метода к определению Cu в силикатных и карбонатных породах и биологич. материалах. Определению не мешают: до 50 *мг* Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Fe, Mn и Ti, до 50 γ Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Pb, Hg, Ni, Tl и Ag. Ошибка определения 2,5—3,5%. Ф. Линкова

70517. Определение меди в стали спектральным методом. Клюшин Г. А., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 457

Cu определяют на стилометре в интервале конц-ий 0,05—0,45% при возбуждении спектра в дуге переменного тока с магнитным полем. Аналитич. линии: Cu 5105,5 — Fe 5110,4 А. Абс. ошибка определения ±0,03%. Г. Кибисов

70518. Микрокристаллоскопическая реакция открытия серебра *о*-нитрофенилфосфенилистой кислотой. Рязанов И. П., Хазова И. П., Сб. научн. тр. Магнитогорского горно-металлург. ин-та, 1958, вып. 16, 141—145

Для открытия Ag^+ с помощью *о*-нитрофенилфосфенилистой к-ты (I) 1 каплю нейтр. анализируемого р-ра смешивают на предметном стекле с 1 каплей нейтр. 0,5 *M* р-ра I. Образование белого кристаллич. осадка (прямоугольные и квадратные пластинки) указывает на присутствие Ag^+. Открываемый минимум 0,25 γ Ag; предельное разбавление 1 : 80 000. Мешают Hg^{2+} и Pd^{2+}, образующие с I белые аморфные осадки. Метод применен для открытия Ag в галените, арсенофальерце и антимонфальерце. 0,1 *г* руды растворяют при нагревании в HNO_3, избыток к-ты удаляют выпариванием, остаток обрабатывают водой и р-р отфильтровывают от осадка. В присутствии Bi (3+), Sb (3+) и Sb (5+) их осаждают аммиаком, осадок отфильтровывают, фильтрат нейтрализуют конц. азотной к-той и испытывают на Ag^+. А. Немодрук

70519. К вопросу об определении бериллия с помощью кислого ализаринового синего ББ. Барская С. И., Шемякин Ф. М., Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 5, 654

Приведены возражения на замечания Адамовича Л. П. (РЖХим, 1958, 21155) по поводу ранее опубликованной работы авторов о фотометрич. определении Be с помощью кислого ализаринового синего ББ (РЖХим, 1955, 23922) и даны некоторые пояснения и дополнения к этой работе. Ф. Судаков

70520. Определение малых количеств магния в рассоле. Судзуки, Кондо, Хирано (Suzuki Masami, Kondo Hiroshi, Hirano Shizo), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1958, 7, № 1, 47—49 (японск.)

Описан метод, основанный на выделении Mg соосаждением с $Cu(OH)_2$ в щел. среде и последующем фотометрич. определении с помощью титанового желтого. К анализируемому р-ру (25 *мл*) прибавляют 1 *мл* р-ра $CuCl_2$ (2 *мг* Cu), разбавляют водой до 50 *мл*, добавляют 1 *мл* 20%-ного р-ра NaOH и кипятят до получения темно-синего осадка. Осадок отфильтровывают, промывают 0,01 н. р-ром NaOH и растворяют на фильтре в теплой 0,3 н. HCl (5—6 *мл*). К полученному р-ру прибавляют 1 *мл* 5%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$, 2 *мл* 1%-ного р-ра $CaCl_2$, 10 *мл* поливинилового спирта, разбавляют водой до 90 *мл*, осторожно прибавляют 3 *мл* 1%-ного р-ра KCN, перемешивают, прибавляют 1 *мл* 0,2%-ного р-ра титанового желтого и 5 *мл* 20%-ного р-ра NaOH, разбавляют водой до 100 *мл* и через 5 мин. фотометрируют при 532 *мμ* в 1-*см* кюветах. Ли Мен-юн

70521. Титрование кальция с использованием индикатора эриохромового красного B. Янкович, Эрдей (Kalcium titrálása «Eriochromrot B» indikàtor felhasználásával. Jankovits László, Erdey László), Magyar kém. folyóirat, 1958, 64, № 2, 50—55 (венг.; рез. нем.); Acta chim. Acad. scient. hung., 1958, 15, № 2, 163—174 (нем.; рез. англ., русск.)

Установлена пригодность в качестве комплексометрич. индикатора азокрасителя эриохромового красного B (I), который может быть получен конденсацией 1-амино-β-нафтол-4,4′-сульфокислоты и 1-фенил-3-метилпиразолона. Водн. р-р I имеет оранжевую окраску, переходящую в кроваво-красную при pH 6,8—8,8 и в желтую при pH 12—13. При прибавлении Ca^{2+} к слабощел. р-ру I образуется комплекс и окраска р-ра становится желтой. Комплексон III (II), дающий с Ca^{2+} более прочный комплекс, вытесняет Ca^{2+} из его комплекса с I и в результате восстанавливается первоначальная кроваво-красная окраска р-ра. Подробно изучены условия титрования Ca^{2+} р-ром II в присутствии I (pH, конц-ия I и т. д.). Оптимальный pH 9—10; оптимальная конц-ия I: 0,5 *мл* 0,6%-ного р-ра I; конц-ия р-ра II 0,01 или 0,05 *M*. Титруют медленно, вблизи точки эквивалентности после прибавления каждой капли р-ра II титруемый р-р взбалтывают 20—30 сек. Точность определения Ca^{2+} с I близка к точности определения с эриохромовым черным T. I применим и для определения других катионов. Определению Ca^{2+} с I мешает целый ряд катионов. И. Криштофори

70522. Применение анионитов для устранения помех при определении кальция методом пламенной фотометрии. Адамс, Рауз (Use of an anion exchange resin to eliminate anion interference in calcium determination by flame photometry. Adams Fred, Rouse R. D.), Soil Sci., 1957, 83, № 4, 305—312 (англ.)

Для устранения помех со стороны некоторых анионов, в особенности PO_4^{3-} и SO_4^{2-}, вызывающих получение заниженных результатов при определении связанного Ca в растительных материалах и при определении обменного Ca в почвенных образцах методом пламенной фотометрии, предложено замещать мешающие анионы в соответствующих вытяжках на анион Cl^- путем анионного обмена. Подходящим анионитом для этой цели является дауэкс 2-х в Cl^--форме. Метод прост и быстр; необходимо лишь следить, чтобы конц-ия HCl в солянокислых вытяжках не была слишком большой (при большой конц-ии HCl обмен анионов проходит не количественно). При определении Ca в вытяжках, освобожденных указанным методом от мешающих анионов, с помощью спектрофотометров Бекмана (модели B и DU) и Перкина — Эльмера (модель 146) с пламеннофотометрич. приставками получены хорошо согласующиеся результаты как между собой, так и с результатами комплексонометрич. метода. А. Горюнов

70523. Аналитическое применение фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда. Ускоренное определение кальция и магния в горных породах. Мустафин И. С., Кашковская Е. А., Научн. докл.

высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 297—299

Краситель хромовой зеленый Г (I), ранее рекомендованный в качестве индикатора при комплексометрич. титровании суммы Ca и Mg (РЖХим, 1957, 77298), применен для ускоренного комплексометрич. определения Ca и Mg в горных породах и минералах. Сумму Ca и Mg (после отделения полуторных окислов) титруют с применением I в качестве комплексометрич. индикатора; содержание Ca определяют титрованием в присутствии мурексида. А. Немодрук

70524. **Определение и выделение цинка из озоленных биологических материалов. Стюарт, Бартлет** (Determination of zinc and separation from ashed biological material. Stewart J. A., Bartlet J. C.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 3, 404—409 (англ.)

Описан спектрофотометрич. метод определения Zn в биологич. материалах. Анализируемую пробу нагревают со смесью $HNO_3 + H_2SO_4 + HClO_4$ до разрушения органич. в-ва, аликвотную порцию полученного р-ра нагревают до кипения, охлаждают, нейтрализуют аммиаком, трижды экстрагируют хлороформом диэтилдитиокарбаминаты Zn и других катионов в присутствии цитрата аммония (pH 8,5) и экстракт 3 раза промывают деионизированной водой. Zn из полученного экстракта реэкстрагируют 0,16 *M* р-ром HCl и определяют спектрофотометрически с помощью 4-хлорорезорцина или цинкона. Выход Zn при содержании его 15 γ составляет 100%, при содержании 50 γ 97%; коэф. отклонения соответственно равны ±1,4 и ±2,2%. Ф. Линкова

70525. **Фотометрическое определение окиси цинка в резине. Фотометрический и турбидиметрический методы с применением диэтилдитиокарбамината натрия. Кресс** (Photometric determination of zinc oxide in rubber products. Absorptiometric and turbidimetric methods using sodium diethyl dithiocarbamate. Kress K. E.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 3, 432—440 (англ.)

При фотометрич. определении ZnO в резине 2—10 *мг* пробы озоляют при 550°, золу растворяют в HCl, р-р подщелачивают аммиаком, прибавляют Na_2CO_3, диэтилдитиокарбаминат Na, эфир и измеряют светопоглощение эфирного слоя при 262, 280 или 295 *мμ*. При турбидиметрич. определении ZnO с помощью диэтилдитиокарбамината Na светопоглощение колл. водн. суспензии диэтилдитиокарбамината Zn измеряют при 448 *мμ*. Определению не мешают Co, Mn, Fe, Ba и Ca при содержании их до 10% от кол-ва присутствующего Zn. Описанные методы неприменимы к анализу материалов, образующих нерастворимые карбонаты. Ф. Линкова

70526. **Радиометрическое титрование цинка и кадмия ферроцианидом калия. Гибало И. М., Бырько В. М.,** Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 3, 281—283

Разработан радиометрич. метод титрования Zn и Cd, основанный на осаждении Zn и Cd в форме ферроцианидов с помощью $K_4Fe(CN)_6$ (I), содержащего радиоактивный изотоп железа Fe^{59}. При определении Zn к 10—20 *мл* анализируемого р-ра 0,1 н. по Zn^{2+}, медленно при энергичном перемешивании прибавляют р-р I; в процессе титрования отбирают пробы (0,5—1 *мл*), не содержащие осадка, и измеряют их активность, по которой графически находят точку эквивалентности. Как при прямом, так и при обратном титровании образуется двойная соль состава $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. При титровании 1—26 *мг* Zn в 1—2 н. H_2SO_4 0,0784—1,023 *M* р-ром **I** ошибка определения < 2,5%; продолжительность определения (по двум точкам) 10—15 мин. При титровании Cd р-ром I состав образующегося осадка зависит от содержания ионов K^+ в р-ре. В присутствии 10—15 *мл* насыщ. р-ра K_2SO_4 при кислотности 0,5—2 н. образуется только двойная соль состава $5CdFe(CN)_6 \cdot 4K_4Fe(CN)_6$. **При определении 7,85—14,40 *мг* Cd ошибка ⩽ 1,0%. При определении Zn и Cd при их совместном присутствии к анализируемому р-ру прибавляют 10—15 *мл* насыщ. р-ра K_2SO_4 и титруют сумму Zn + Cd р-ром I; в другой пробе осаждают Cd в 2 н. H_2SO_4 2,5%-ным р-ром β-нафтохинолина в присутствии KJ и тартрата аммония, осадок центрифугируют и в фильтрате определяют Zn; содержание Cd находят по разности.** А. Немодрук

70527. **Висмутиол II как аналитический реактив. Часть XI. Гравиметрическое и титриметрическое определение кадмия. Маджумдар, Сингх** (Bismuthiol II as an analytical reagent. Part XI. Gravimetric and volumetric determination of cadmium. Majumdar A. K., Singh B. R.), Z. analyt. Chem., 1958, **161**, № 4, 257—260 (англ.)

Гравиметрическое и титриметрич. определение Cd основано на осаждении комплекса $Cd(C_8H_5N_2S_3)_2$ (I), устойчивого при нагревании до 315°. При гравиметрич. определении Cd 125 *мл* слабокислого анализируемого р-ра $CdSO_4$ (pH ⩾ 3) с добавкой 2—3 *г* NH_4NO_3 нагревают до 50—60° и осаждают I приливанием избытка (10—12 *мл*) 0,5%-ного р-ра K-соли висмутиола II. Осадок выдерживают при той же т-ре в течение 2—3 мин., охлаждают в течение 1 часа, отфильтровывают, промывают небольшим кол-вом воды, высушивают при 110—120° и взвешивают. Определению не мешают ионы щел. и щел.-зем. металлов, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, VO_3^-, MoO_4^{2-} и WO_4^{2-}. As, Sb, Bi, Sn и другие 3- и 4-валентные элементы маскируют добавлением 2—3 *г* тартрата щел. металла. Sn(4+) лучше маскировать добавлением $H_2C_2O_4$. Если анализируемый р-р содержит большие кол-ва Zn, то он частично соосаждается с **I**. Мешают анализу Cu, Ag, Hg, Pb и Tl, также образующие с реактивом весьма мало растворимые осадки. При титриметрич. определении Cd I растворяют в избытке р-ра комплексона III при pH ~ 10, устанавливаемом добавлением аммиачного буферного р-ра, и оттитровывают непрореагировавший комплексон III р-ром $MgSO_4$ по эриохромовому черному Т. Относительная ошибка титриметрич. определения 7,71—51,40 *мг* Cd, как правило, < 1%. Ч. X см. РЖХим, 1958, 70513. Н. Полянский

70528. **Каталитическое определение ртути с помощью ферроцианида калия и нитрозобензола. Агтерденбос, Ворм, Норрен** (The catalytic determination of mercury with potassium ferrocyanide and nitrosobenzene. Agterdenbos J., Worm E. R. van der, Norren R. W. van), Analyt. chim. acta, 1958, **18**, № 4, 380—383 (англ.)

Для определения Hg использован метод (РЖХим, 1955, 5792), основанный на каталитич. ускорении ионами Hg^{2+} р-ции разложения $Fe(CN)_6^{4-}$ водой с образованием $[Fe(CN)_5 \cdot H_2O]^{3-}$, который с нитрозобензолом образует фиолетовый комплекс $[Fe(CN)_5C_6H_5NO]^{3-}$ (I). Между экстинкцией I (*E*) и конц-ией Hg (*c*) при фиксированном значении pH существует, по-видимому, линейная зависимость $\lg E = m \lg c + k$ (продолжительность р-ции и т-ра р-ра сохраняются постоянными), где $m = 0{,}859$, $k = 1{,}134$. Стандартное отклонение, вычисленное для различных буферных р-ров (лимонная к-та — Na_2HPO_4, $CH_3COOH—CH_3COONa$), при оптимальных значениях pH 3,9—4,1 равно 5% вместо 9,5%, определенного ранее (РЖХим, 1955, 5792). При определении Hg^{2+} фотометрически (528 *мμ*) определяют кол-во **I**, образующегося в течение определенного промежутка времени, прошедшего после добавления нитрозобензола к реакционной смеси. Метод позволяет определять до 1 γ Hg. А. Зозуля

70529. **Определение алюминия в нержавеющих сталях. Крик, Дриллинг** (Über die Bestimmung des Aluminiums in Edelstählen. Krick, Drilling), Lab.-Praxis, 1957, **9**, № 12, 145—148 (нем.)

С целью преодоления затруднений, возникающих при определении Al в нержавеющих сталях при помощи 8-оксихинолина и алюминона (недостаточная полнота осаждения малых кол-в Al в форме оксихинолинового комплекса; сильное загрязнение осадка оксихинолинового комплекса Al сопутствующими металлами; большая температурная чувствительность образования Al-лака с алюминоном, требующая термостатирования), предложен фотометрич. метод определения Al в нержавеющих сталях с помощью эриохромцианина, образующего с Al при pH 6 темно-красное соединение. Для отделения Al от мешающих определению сопутствующих металлов применен классич. метод осаждения последних 40%-ным NaOH, причем для предотвращения загрязнения р-ра алюмината продуктами выщелачивания стекла рекомендовано применение полиэтиленовой посуды. Дальнейшие затруднения, связанные с преждевременной коагуляцией колл. частиц Al-эриохромцианинового лака, вызываемой присутствием ионов NH_4^+ в буферном р-ре, преодолены применением ацетатно-натриевого буферного р-ра с pH 6. Калибровочные графики снимали по стандартным р-рам $AlCl_3$, приготовленным растворением чистого Al в HCl и содержащим 0—2,8% Al. При анализе нержавеющих сталей с большим (до 10%) содержанием Al использовали соответственно меньшие (< 0,1 *г*) навески стали. Растворение образцов производили в смеси к-т $HClO_4$ HCl и HNO_3 при нагревании до появления паров $HClO_4$. Г. Горюнов

70530. К спектральному определению индия, таллия и галлия. Краснобаева (Към въпроса за спектралното определяне на индий, таллий и галий. Краснобаева Н. М.), Химия и индустрия (Бълг.), 1958, **30**, № 1, 17—18 (болг.)

С целью подавления циановых полос в спектре угольных электродов и увеличения чувствительности анализа эталоны и пробы разбавляют в 2 раза смесью K_2SO_4 и ZnS, взятых в соотношении 1 : 1. Эталоны готовят в виде искусств. смесей, имитирующих окисные или сульфидные руды или отходы оловянно-цинкового производства; In, Tl и Ga вводят в конц-иях 0,005—0,1%. Спектры фотографируют на среднем кварцевом спектрографе при возбуждении в дуге постоянного тока при 5 *а*. В-во помещают в отверстие угольного электрода (анода), имеющего вблизи рабочего конца утоненную шейку, и испаряют в течение 40 сек. Градуировочные графики строят в координатах ΔS, $\lg C$ для конц-ий 0,0005—0,01% и 0,01—0,1%. Анализ производят по линиям (в А): In 4511,3, Tl 3519,2 и 3775,7 и Ga 4172,0. «Элементом» сравнения служит фон. Ошибка анализа ±10—15%. Г. Кибисов

70531. Определение малых количеств индия в присутствии цинка. Агасян П. К., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 308—313

Установлено, что потенциометрич. титрование In ферроцианидом K в присутствии Zn невозможно вследствие образования обоими элементами осадков с близкой растворимостью, в результате чего кривая титрования имеет только один скачок потенциала. Для определения In в р-рах, содержащих Zn, In предварительно отделяют при помощи NH_3, отфильтрованный осадок $In(OH)_3$ растворяют в небольшом объеме горячей разб. HCl и при кислотности 0,05—0,3 н. по HCl или 2—4 н. по CH_3COOH титруют р-ром ферроцианида K. Конечную точку титрования определяют потенциометрически. При конц-ии In $\geqslant 0{,}0005$ *M* ошибка не более ±1%. Состав образующегося при титровании осадка характеризуется ф-лой $KIn_5[Fe(CN)_6]_4$; растворимость этого соединения, определенная радиометрич. методом с применением изотопа In^{114}, составляет **1,94** · 10^{-6} *г-моль/л*. При применении в качестве титранта $Na_4Fe(CN)_6$ образуется осадок состава $In_4[Fe(CN)_6]_3$. При определении меньших конц-ий In (до $6 \cdot 10^{-6}$ *M*) In предварительно извлекают хлороформным р-ром оксихинолина при pH 3,5 и затем фотометрируют полученный экстракт при 395 *мμ*. Метод позволяет определять In в присутствии 25 000-кратных кол-в Zn. А. Немодрук

70532. Полярографическое определение индия в сплавах на основе цинка. Часть I. Введение. Применение катоднолучевого полярографа с линейной разверткой. Рейнолдс, Шалгоский (The polarographic determination of indium in zinc-base alloys. Part 1. General introduction. The application of the linear sweep cathode ray polarograph. Reynolds G. F., Shalgosky H. I.), Analyt. chim. acta, 1958, **18**, № 4, 345—349 (англ.)

Рассмотрены возможности полярографич. определения следовых кол-в In в сплавах на основе Zn при не очень высоких соотношениях Cd : In ($\leqslant$10 : 1). Описан метод определения In в сплавах с использованием катоднолучевого полярографа с линейной разверткой (РЖХим, 1956, 32931; 32932). Кратко обсуждена литература по экстракции и полярографии In и намечены направления дальнейшей работы. А. Зозуля

70533. Электрофоретическое разделение редкоземельных элементов на бумаге с применением 1%-ного раствора лимонной кислоты в качестве электролита. Ледерер (The paper electrophoretic separation of rare earths using 1% citric acid as electrolyte. Lederer M.), J. Chromatogr., 1958, **1**, № 1, 86—89 (англ.)

Описан метод и результаты опытов электрофоретич. разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) Ce- и Y-подгруппы на бумаге в 1%-ном р-ре лимонной к-ты при напряжении 300 *в*. Последовательность зон та же, какая наблюдается при хроматографировании РЗЭ на катионитовых колонках. Отмечается более трудная разделяемость РЗЭ Y-подгруппы. См. также РЖХим, 1953, 659; 1955, 28716; 1957, 14587. В. Апохин

70534. Электрохроматография. XIX. Разделение и количественное определение редкоземельных элементов в монацитовом песке методом электрохроматографии. Маки (Maki Masafumi), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, **6**, № 12, 779—782 (японск.; рез. (англ.)

Электрохроматографическое разделение Th, Y, Pr, Nd, Ce и La на бумажной полоске достигнуто в смешанном р-ре лимонной к-ты и NaCl, 0,05 *M* по каждому компоненту и доведенном до pH 2,6 или 2,9 добавкой NH_4OH. На примере Nd^{3+} и Ce^{3+} показана возможность колич. определения этих катионов в хроматографич. зонах путем извлечения HNO_3 и титрования 0,001 *M* р-ром комплексона III с эриохромовым черным T в качестве индикатора; зоны предварительно окрашивают 0,16%-ным спирт. р-ром оксихинолина и вырезают из бумажной полоски. Метод применен к анализу редких земель в монацитовом песке. Легко и четко выделены фракции Y + Pr + Nd и Ce + La с соотношением обеих фракций 40 : 60 (±3%). Сообщение XVIII см. РЖХим, 1957, 51587. В. Апохин

70535. Хроматография неорганических ионов на бумаге. XVII. Хроматография на бумаге Pa(5+). Ледерер (Paper chromatography of inorganic ions XVII. The paper chromatography of Pa(V). Lederer M.), J. Chromatogr., 1958, **1**, № 2, 172—178 (англ.)

Хроматографирование солянокислых р-ров различных катионов, нанесенных на бумагу ватман №1, осуществляют восходящим методом, применяя в качестве подвижного р-рителя смесь 90 *мл* ацетона с 10 *мл* HCl различной конц-ии. С повышением конц-ии HCl от 2,5 до 12 н. величина R_f для Pa(5+) возрастает от 0 до 0,84. Значительное возрастание R_f в том же интервале

конц-ии к-ты установлено для U (4 +), Zr (4 +), Mn^{2+} и Co^{2+}. Величина R_f и форма пятна для Zr (4 +) зависит от природы его соли, использованной для хроматографирования. Поэтому автор допускает возможность применения хроматографич. метода для констатации колл. ионов в анализируемом р-ре. С помощью графика зависимости $R_M = \lg(1/R_f - 1)$ от pCl^- метод позволяет определить оптимальные условия разделения смесей. Прямолинейные графики $R_M = f(pCl^-)$ для Mn^{2+}, Co^{2+}, U (6 +), Pa (5 +) и Zr (4 +) имеют примерно одинаковый наклон, что возможно при равном числе координированных ионов Cl^- (*x*). Перемещение катионов при хроматографировании описывается ур-нием: $-pK = R_M + 2x\,pCl^- + K$, в котором *pK* — показатель константы устойчивости, *K* — постоянная хроматографируемой системы. Это соотношение можно использовать для оценки устойчивости образующихся комплексов. Добавки 4-валентных катионов (U 4 +), Zr (4 +), V (4 +) влияют на хромотографич. поведение Pa (5 +), что автор связывает не с окислительно-восстановительными, а с адсорбционными явлениями. Сообщение XVI см. РЖХим, 1958, 11003. Н. Полянский

70536. **Хроматография протактиния на бумаге. Верну а** (La chromatographie sur papier du protactinium. Vernois Jacques), J. Chromatogr., 1958, **1**, № 1, 52—61 (франц.; рез. англ.)

Подробное описание методики и результатов хроматографич. разделения Pa и его обычных природных спутников (Ta, Nb, Zr, Hf, UO_2^{2+}, Bi, Pb, Po, Ti, Fe) (РЖХим, 1958, 42794). В качестве элюентов применяли смеси бутанол — HF — HCl — вода с различным соотношением компонентов. Исследована зависимость R_f от конц-ии к-т в элюирующем р-ре. Указаны оптимальные условия разделения некоторых бинарных и тройных смесей Pa с перечисленными элементами. В. Анохин

70537. **Полярографическое определение свинца в сплавах на основе олова. Ариэль, Энох** (The polarographic determination or lead in tin-base alloys. Ariel M., Enoch P.), Analyt. chim. acta, 1958, **18**, № 4, 339—344 (англ.)

Описан быстрый полярографич. метод определения Pb, основанный на использовании 1 *M* NaOH в качестве нейтр. электролита (в этом р-ре Sn и As не восстанавливаются; большая часть Cu^{2+} осаждается в форме $Cu(OH)_2$, а оставшаяся Cu восстанавливается при —0,35 *в* перед восстановлением PbO_2^{2-}). При определении Pb в сплавах, содержащих 2—20% Pb, ~ 100 *мг* пробы растворяют в 2 *мл* конц. HCl при добавлении по каплям 2 *мл* 30%-ной H_2O_2, р-р кипятят до полного окисления Sn и разрушения избытка H_2O_2, прибавляют 20 *мл* 2 *M* NaOH и 0,2 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины, разбавляют водой до 50 *мл*, перемешивают, отбирают аликвотную порцию р-ра и после удаления воздуха снимают полярограмму от —0,60 до —1,00 *в* (относительно к насыщ. к. э.); диффузионный ток измеряют при —0,90 *в* и конц-ию Pb находят по предварительно построенному калибровочному графику. Продолжительность одного определения ~ 30 мин. При анализе сплавов, содержащих 0,4—2% Pb, 500 *мг* пробы растворяют в 2—3 *мл* конц. HCl при добавлении по каплям 2—3 *мл* 30%-ной H_2O_2, прибавляют 20 *мл* 4 *M* NaOH, разбавляют водой до ~ 50 *мл*, нагревают до кипения, прибавляют несколько капель ~ 0,1 *M* $Cu(NO_3)_2$, упаривают до ~ 20 *мл*, фильтруют, фильтр промывают водой, промывные воды присоединяют к основному р-ру, прибавляют 0,2 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины, разбавляют водой до 50 *мл* и полярографируют, как описано выше. Продолжительность одного определения ~ 1 час. Метод проверен при анализе искусств. смесей и сплавов; ошибка не превышает ±4%. А. Зозуля

70538. **Применение оксифлавонов в аналитической химии. Фотометрическое определение титана кверцетином. Головина А. П., Алимарин И. П., Степанов Н. Ф.,** Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 285—289

Изучено взаимодействие кверцетина (I) с рядом элементов. Установлено, что Ti^{4+} с I образует интенсивно окрашенное комплексное соединений (КС) с максимумом светопоглощения при 425 *мμ*. В области pH 3,3—6,0 интенсивность окраски КС остается почти постоянной; при pH < 1,0 окрашенного КС не образуется. Для стабилизации окрашенных р-ров рекомендуется прибавлять 20% (по объему) C_2H_5OH или ацетона. Интенсивность окраски р-ров КС достигает максим. развития через 20 мин. после смешения р-ров в случае применения C_2H_5OH и через 1 час в случае применения ацетона и остается постоянной в течение 4—6 час. Оптич. плотность окрашенных р-ров в пределах 20—70° не зависит от т-ры. Состав образующегося окрашенного КС Ti^{4+} с I характеризуется соотношением Ti : I = 1 : 1. При фотометрич. определении Ti измерение оптич. плотности рекомендуется проводить при 440—450 *мμ*; в этой области спектра светопоглощение самого I практически отсутствует. Закон Бера соблюдается в пределах конц-ий Ti 0,05—1 *γ/мл*. А. Немодрук

70539. **Определение циркония в присутствии гафния методом дифференциальной спектрофотометрии. Фрёйнд, Холбрук** (Differential spectrophotometric determination of zirconium in presence of hafnium. Freund Harry, Holbrook Floyd W.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 4, 462—465 (англ.)

Для определения Zr в присутствии Hf использован метод дифференциальной спектрофотометрии, основанный на образовании обоими элементами окрашенных внутрикомплексных соединений с ализарином S, интенсивность окраски которых зависит от соотношения между кол-вами Zr и Hf при постоянном суммарном содержании Zr и Hf. Для расчета оптимальной конц-ии Hf в кювете сравнения (РЖХим, 1956, 23426) использован графич. метод (Bastian Robert, Analyt. Chem., 1951, **23**, 58). Для получения окрашенных внутрикомплексных соединений применен ранее описанный метод фотометрич. определения Zr (РЖХим, 1956, 19427), который модифицирован для оценки общего содержания окисей Zr и Hf путем применения светофильтра, характеризующегося пропусканием при 530 *мм*, идентичным пропусканию р-ра Hf с оптимальной конц-ией. Для построения калибровочного графика отбирали 2 аликвотные порции (по 25 *мл*) 0,02 *M* р-ра Hf и 2 аликвотные порции (по 50 *мл*) 0,02 *M* р-ра Zr, разбавляли каждую из них водой до 175 *мл*, охлаждали до 10° и прибавляли по 15 *мл* 6%-ного р-ра купферона (I). Образующиеся осадки отфильтровывали, промывали (10 раз) р-ром I, содержащим H_2SO_4 (0,6 *г* 1,5 *мл* конц. H_2SO_4 в 500 *мл* воды), сушили и прокаливали 1,5 часа при 1000°. Для приготовления 5 стандартов, содержащих 10, 20, 30, 40 и 50% ZrO_2, соответствующие порции 0,02 *M* р-ра Zr разбавляли хлорной к-той (100 *мл* конц. $HClO_4$, разбавляли водой до 250 *мл*) до 50 *мл* (в каждом разб. р-ре должно присутствовать 117,9 *мг* окисей Zr и Hf) и вторично разбавляли до общей конц-ии окисей Zr и Hf 23,58 *мг* в 100 *мл*. К 10-*мл* аликвотным порциям конечного р-ра добавляли по 5 *мл* 1 *M* $HClO_4$ 3 *мл* р-ра ализарина S (1,25 *г* красителя в 250 *мл* р-ра) и 5 *мл* ацетона, разбавляли до 25 *мл* 1 *M* р-ром $HClO_4$ и через 2 часа фотометрировали при 530 *мм*. В кювету сравнения вводили светофильтр, изготовленный из 1 полоски красной и 3 полосок розовой целлофановой пленки Дюпон, помещенных между

стеклянной призмой (0,896 *см*) и стенкой 1-*см* кюветы из стекла пирекс. При анализе синтетич. смесей объемы анализируемых р-ров подбирают таким образом, чтобы содержание смеси окисей Zr и Hf составляло, как и при построении калибровочного графика, 23,58 *мг* в 100 *мл*. Ошибка определения ±0,5%. Т. Леви

70540. **Комплексометрическое микроопределение тория. Пршибил, Кёрёш** (A tórium komplexometriás mikromeghatározása. Přibil Rudolf, Körös Endre), Magyar kém. folyóirat, 1958, **64**, № 2, 55—57 (венг.; рез. англ.)

Критически рассмотрены известные комплексометрич. методы определения Th. Разработана методика микроопределения (десятые доли *мг*) Th с применением в качестве комплексометрич. индикатора ксиленолового оранжевого (РЖХим, 1957, 44807), который при pH 2—7 с тяжелыми металлами образует комплексы, разрушаемые комплексоном III. При определении Th к анализируемому р-ру, pH которого с помощью HNO_3 или NH_4OH устанавливают на уровне 1,5—3,5, прибавляют 3—6 капель 0,1%-ного р-ра указанного индикатора и титруют 0,01 или 0,001 *M* р-ром комплексона III до перехода красновато-фиолетовой окраски р-ра в желтую. Определению Th не мешают SO_4^{2-}, CH_3COO^-, галогениды (за исключением F^-), катионы щел. и щел.-зем. металлов и NH_4^+. Мешающее влияние Zn^{2+}, Al^{3+}, La^{3+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} и UO_2^{2+} легко может быть устранено путем маскирования, тогда как мешающее влияние Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и Cd^{2+} простыми способами устранить не удается.

И. Криштофори

70541. **Комплексометрическое определение тория в присутствии церия. Лупан** (Dozarea complexometrică a toriului în prezenţa ceriului. Lupan Sanda), Rev. chim., 1958, **9**, № 2, 101—102 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Th^{4+} (1—20 *мг*) в присутствии значительных кол-в Ce^{3+} (до 500 *мг*) определяют титрованием р-ром комплексона III в солянокислой среде с применением пирокатехинового фиолетового в качестве индикатора. Навеску предварительно выделенных окислов Th и Ce (РЖХим, 1957, 44889) растворяют при нагревании в HCl с прибавлением 0,01—0,02 *г* KJ, р-р выпаривают досуха, остаток растворяют в 0,5 *мл* конц. HCl, р-р разбавляют водой до 50 *мл*, прибавляют 10—20 *мл* C_2H_5OH, кипятят до обесцвечивания р-ра (Ce^{4+} восстанавливается до Ce^{3+}), охлаждают, разбавляют водой до 250 *мл*, прибавляют 4—5 капель 0,1%-ного р-ра пирокатехинового фиолетового и титруют 0,01 н. р-ром комплексона III до перехода розовой окраски в желтую. 1 *мл* 0,01 н. р-ра комплексона III соответствует 0,00264 *г* ThO_2. По разности находят CeO_2: La, Pr и Nb определению не мешают. Б. Маноле

70542. **Определение тория в монаците титрованием комплексоном III. I. Отделение тория осаждением йодатом натрия. II. Титрование тория с применением пирокатехинового фиолетового в качестве индикатора. Хара, Китахара** (Hara Shin, Kitahara Saburo), Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1957, 33, № 6, 340—342; 343—349 (японск.)

I. Установлена возможность отделения Th от редкоземельных элементов (РЗЭ) осаждением йодатом Na в азотнокислом р-ре в присутствии $H_2C_2O_4$. Изучено влияние конц-ии $H_2C_2O_4$, HNO_3, JO_3^- и т-ры на отделение Th от РЗЭ. К анализируемому р-ру при перемешивании прибавляли по 100 *мл* р-ра $NaJO_3$ (20 *г*) на каждые 150 *мл* анализируемого р-ра (200 *мг* ThO_2), содержащего $H_2C_2O_4$, выдерживали 30 мин. и отфильтровывали выделившийся осадок. Установлено, что в присутствии $H_2C_2O_4$ растворимость осадка йодата Th несколько увеличивается; увеличивается также содержание РЗЭ в осадке. Путем уменьшения конц-ии HNO_3, снижения т-ры и повышения конц-ии $NaJO_3$ можно уменьшить растворимость осадка йодата Th, но при этом увеличивается содержание РЗЭ в осадке. Даже многократным переосаждением не удается достигнуть полного отделения Th от РЗЭ. Поэтому описанный способ непригоден для гравиметрич. определения Th, но его можно применять для титриметрич. определения Th с помощью комплексона III (I).

II. Изучено влияние конц-ии JO_3^-, $C_2O_4^{2-}$, РЗЭ, Zr и Ti на титрование Th р-ром I после отделения Th от РЗЭ, Zr и Ti осаждением йодатом Na в присутствии $H_2C_2O_4$. Оптимальные условия осаждения йодата Th: конечная конц-ия HNO_3 3 н., $NaJO_3 \geqslant 8\%$, $H_2C_2O_4$ 2%, т-ра р-ра 0—5°; состав промывной воды: 3 н. HJO_3, 7—8% $NaJO_3$. Оптимальные условия титрования: т-ра 40°, добавляют 3 капли 0,2%-ного р-ра индикатора пирокатехинового фиолетового, pH 2,5—3,5 (регулируют с помощью NH_4OH или HNO_3), титруют 0,01 *M* р-ром I до появления желтой окраски. В присутствии избытка JO_3^- для его разрушения к анализируемому р-ру добавляют гидроксиламин (1—2 *г* на каждые 400 *мг* JO_3^-). В присутствии большого кол-ва $C_2O_4^{2-}$ (> 1 *мг*) к титруемому р-ру сначала добавляют $KMnO_4$, а затем гидроксиламин. В присутствии РЗЭ (в основном Ce) анализируемый р-р кипятят в присутствии гидроксиламина; при этом Ce^{3+} переходит в Ce^{4+}. Мешающее влияние Zr устраняют переосаждением йодата Th (1—2 раза). Ли Мен-юн

70543. **Хроматографическое определение ванадия в сталях. Рязанов И. П., Чистота Л. М.**, Сб. научн. тр. Магнитогорского горно-металлург. ин-та, 1958, вып. 16, 154—160

Изучен процесс вымывания перекисного соединения V из колонки с хроматографич. Al_2O_3 в присутствии $KHCO_3$. К 1—10 *мл* р-ра соли NH_4VO_3 прибавляли 8—10 капель 3%-ной H_2O_2 и ~ 25 *мл* насыщ. р-ра $KHCO_3$, р-р нагревали для разложения H_2O_2, охлаждали и пропускали через колонку. Фильтрат и промывные воды использовали для фотометрич. определения V. Установлено, что в указанных условиях происходит практически полное вымывание NH_4VO_3 (на колонке удерживается 1—1,6% V). Изучена возможность отделения V от Mo($(NH_4)_2MoO_4$), W(Na_2WO_4) и Fe($FeCl_3$). Смесь р-ров NH_4VO_3 и 2-го компонента обрабатывали, как описано выше, и содержание V в фильтрате определяли фотометрич. методом. Установлено, что степень отделения V от Mo, W и Fe является вполне удовлетворительной (максим. ошибка 2,1%). Описанный хроматографич. метод применен для отделения V от Fe, Mo и W в образцах стали № 30-Г, 53-В и в феррованадии № 77. Анализируемый образец (0,2—0,5 *г*) растворяли в царской водке, р-р разбавляли горячей водой (10—20 *мм*), нагревали 3—5 мин., прибавляли 2—6 *мл* $HClO_4$, нагревали до появления густых паров $HClO_4$ (при этом Cr окисляется до CrO_4^{2}), по прекращении нагревания прибавляли порциями по 0,15—0,2 *г* сухой NaCl, перемешивали и ожидали прекращения выделения бурых паров CrO_2Cl_2. Остывший р-р разбавляли до 100 *мл*, аликвотную порцию р-ра обрабатывали и хроматографировали, как описано выше. Получены воспроизводимые результаты. Т. Леви

70544. **Аналитическое применение фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда. Определение ванадия в сталях при помощи алюминона. Мустафин И. С., Кашковская Е. А.**, Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 2, 215—219 (рез. англ.)

Описан фотометрич. метод определения V (0,5%) в сталях марки 30-а, 30-в, 124 и № 1 без предварительного отделения мешающих ионов. 0,8—1,0 *г* анализируемой стали растворяют при нагревании в фарфоровой чашке, покрытой стеклом, в 40—50 *мл* HCl (1 : 1), снимают с чашки стекло, выпаривают содержимое

чашки до 10—15 *мл*, прибавляют 1—2 *мл* конц. HNO_3, выпаривают досуха, прибавляют 5—10 *мл* HCl (1 : 1) и снова выпаривают досуха. Остаток смачивают 2—3 раза водой (15—20 *мл*), упаривают до 5 *мл*, прибавляют 2—3 *мл* 20%-ного $NH_2OH \cdot HCl$ и 10—15 *мл* воды, кипятят 15—20 мин., охлаждают и разбавляют водой до 100 *мл*. К 1 *мл* отфильтрованного от SiO_2 р-ра прибавляют 0,15—0,25 *мл* 2,5%-ного р-ра тиогликолевой к-ты (для устранения мешающего влияния Fe и Cr), предварительно нейтрализованного по конго красному, р-р слегка подогревают 1—2 мин. на водяной бане, прибавляют 5 *мл* ацетатного буферного р-ра с pH 3,72—3,86 и 0,3 *мл* 2%-ного р-ра гуммиарабика и снова подогревают на водяной бане 5 мин. К охлажд. р-ру прибавляют 0,5 *мл* 0,25%-ного р-ра алюминона (общий объем р-ра 6 *мл*) и через 5 мин. фотометрируют с зеленым светофильтром (530 *мμ*). Определению V с помощью алюминона не мешают ионы щел. и щел.-зем. металлов, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, As(5+), W(6+), Hg_2^{2+} и Hg^{2+}. Ионы Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Be^{2+}, Th^{4+}, Ce^{3+}, Ti^{4+} и UO_2^{2+} образуют в той области pH, которая благоприятна для определения V, с алюминоном окрашенные соединения и таким образом мешают определению V. Отмечается необходимость соблюдения указанного порядка прибавления реактивов. С. Кобрина

70545. Кулонометрическое определение хрома. Мейтс (Coulometric determination of chromium. Meites Louis), Analyt. chim. acta, 1958, **18**, № 4, 364—372 (англ.)

Описано определение Cr методом кулонометрии при контролируемом потенциале (РЖХим, 1956, 19491). Р-р анализируемой пробы в 6 *M* HCl подвергают электролизу с Hg-электродом, потенциал которого сохраняется постоянным — 1,10 *в* (относительно насыщ. к. э.). При этом Cr количественно восстанавливается до Cr(2+). Cu, Pb и большинство других элементов отделяют простой заменой использованной ртути свежей порцией; U окисляют до U(4+) электролизом полученного р-ра при —0,80 *в* (относительно насыщ. к. э.). После этого анализируемый р-р снова подвергают электролизу при —0,40 *в* (относительно насыщ. к. э.). При этом Cr(2+) количественно окисляется до Cr(3+); измерением кол-ва электричества, израсходованного на этой стадии электролиза, определяют кол-во присутствующего Cr. Из элементов, обычно сопутствующих Cr, определению мешают только V и большие кол-ва Mo. Описанный метод позволяет определять до 5 γ Cr в чистых р-рах с ошибкой, не превышающей ±1%; (⩾0,1 *мг* Cr определяют с ошибкой ±0,1%). А. Зозуля

70546. Титриметрическое определение хрома в хромсодержащих веществах. Шмид, Штейнер (Titrimetrische Analyse von Chrom in chromhaltigen Stoffen. Schmied Walther, Steiner Heinz), Euro-Ceramic, 1958, 8, № 4, 84, 86, 88 (нем.)

Около 0,2 *г* анализируемого в-ва измельчают в порошок и сплавляют в фарфоровом тигле с Na_2O_2. С этой целью фарфоровый тигель с шихтой помещают в другой, больший, фарфоровый тигель и осторожно нагревают в слабом пламени горелки в течение 15—20 мин. до расплавления смеси. Как только плав затвердеет на поверхности, тигель переносят в заполненный водой стакан, который быстро закрывают часовым стеклом. Содержимое стакана кипятят 30 мин. для разрушения перекиси, нейтрализуют р-ром H_2SO_4 (1 : 1) и добавляют еще 30 *мл* H_2SO_4. Для большей полноты окисления Cr в р-р вводят 2 *мл* 0,1 н. $KMnO_4$ и 10 *мл* конц. HCl, кипятят и после охлаждения разбавляют до 500 *мл* водой. Для определения Cr отбирают 100 *мл* этого р-ра, приливают 25 *мл* 0,1 н. $FeSO_4$ (точную конц-ию р-ра $FeSO_4$ определяют титрованием 0,1000 н. р-ром $K_2Cr_2O_7$ по дифениламину), 1 *мл* 84%-ной H_3PO_4, 5 капель 1%-ного р-ра дифениламина и титруют р-р 0,1000 н .р-ром $K_2Cr_2O_7$ до появления фиолетовой окраски. Метод пригоден для определения Cr в керамич. сырье. Н. Полянский

70547. Термолиз внутрикомплексного соединения шестивалентного молибдена с 5,7-дибром-8-оксихинолином. Уэндландт, Рамана-Рао (Thermolysis of the molybdenum (VI) 5,7-dibromo-8-quinolinol chelate. Wendlandt Wendlandt Wesley W., Ramana-Rao D. V.), Analyt. chim. acta, 1957, **17**, № 5, 525—526 (англ.)

Высушенный на воздухе в течение 24 час. при комнатной т-ре осадок внутрикомплексного соединения Mo(6+) с 5,7-дибром-8-оксихинолином $MoO_2(C_9H_4Br_2NO)_2 \cdot \sim 2H_2O$ нагревали со скоростью 5,4° в 1 мин. Гидратная вода начинает теряться при 65°. При 105—165° осадок безводн. внутрикомплексного соединения не изменяет своего веса. При > 260° соединение начинает быстро разлагаться; на кривой термолиза наблюдаются изломы при 355 и 395°. Дальнейшее разложение, происходящее при > 485°, заканчивается при 560°; при этой т-ре начинается горизонтальный участок кривой термолиза, соответствующий MoO_3. На основании анализа кривой термолиза установлено, что Mo проще всего взвешивать в форме безводн. соединения $MoO_2(C_9H_4Br_2NO)_2$ при 105—260°. Взвешивание в такой форме, по-видимому, следует предпочесть прокаливанию до MoO_3 вследствие возможного образования в последнем случае летучего MoO_2Br_2, что должно приводить к заниженным результатам. М. Иванютин

70548. Косвенное титриметрическое определение молибдена при помощи этилендиаминтетрауксусной кислоты. Ласнер, Шлезингер (Zur indirekten maßanalytischen Bestimmung des Molybdäns mit Äthylendiamintetraessigsäure. Lassner E., Schlesinger H.), Z. analyt. Chem., 1957, **158**, № 3, 195—198 (нем.)

Установлено, что молибдат Ca практически нерастворим при комнатной т-ре в небольшом избытке р-ра комплексона III (I). На этой основе разработан косвенный метод определения Mo, согласно которому MoO_4^{2-} осаждают при помощи $CaCl_2$ и связывают избыток ионов Ca^{2+} в р-ре добавлением I в присутствии эриохромового черного Т. Осадок $CaMoO_4$, не отфильтровывая, растворяют в избытке р-ра I при нагревании и затем избыток I оттитровывают р-ром соли Mg в присутствии эриохромового черного Т. Израсходованное кол-во I эквивалентно кол-ву Ca и, следовательно, и кол-ву присутствующего Mo. Ионы Cu, Ni, Co и Hg маскируют добавлением KCN. Относительная ошибка 1%. М. Иванютин

70549. Спектрофотометрическое определение молибдена при помощи тирона. Сарма (Spectrophotometric estimation of molybdenum with tiron. Sarma B.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 10, B478—B480 (англ.)

Тирон (Na-соль 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфокислоты), с успехом применяющийся для фотометрич. определения Fe, Ti, Ce, Nb и U, пригоден также и для определения Mo. Он дает хорошорастворимый оранжевый комплекс (I) с растворимыми молибдатами в слабокислой или нейтр. средах. Окраска появляется немедленно и устойчива во времени. Чувствительность р-ции 1 *мг/л*. W не мешает; мешающее влияние Cr и Fe устраняют восстановлением последних до Cr(3+) и Fe(2+). Мешающее влияние Ce и V устраняют подбором соответствующего значения pH, а помехи со стороны Nb и Ta — подбором соответствующей рабочей длины волны при измерении оптич. плотности (ОП) окрашенного р-ра I. Невозможно лишь устранить мешающее влияние Ti и U, которые не маскируются обычно применяемыми для этой цели реактивами. ОП

I почти постоянна в области 370—400 *мμ*. Рабочей длиной волны выбрана λ 400 *мμ*, так как при этой длине волны помехи со стороны W и Cr являются наименьшими. Рабочим pH выбрана область pH 5—7. Закон Бера соблюдается при конц-ии Mo 0,2—40 *мг/л*. Максим. ошибка определения Mo ±2%. А. Горюнов

70550. **Фотометрическое определение вольфрама с помощью роданистых соединений. Ким Най Су, Чан Ен Ча**, Хвахак ка хвахак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1958, 2, № 2, 75—80 (кор.; рез. русск.)

Изучены условия фотометрич. определения W на основе р-ции образования окрашенных роданидных комплексов W, при этом учтена возможность присутствия Fe, вносимого в анализируемый р-р вместе с технич. HCl. Измерением светопоглощения р-ров образующихся комплексов при использовании $TiSO_4$ и $SnCl_2$ в качестве восстановителей установлено, что $SnCl_2$ является более подходящим восстановителем. Скорость увеличения оптич. плотности окрашенных р-ров зависит от т-ры; при 25° максим. величина оптич. плотности наблюдается по истечении 1 часа. В случае использования $TiSO_4$ в качестве восстановителя эта скорость настолько мала, что при такой продолжительности анализа начинает проявляться мешающее влияние Fe^{3+}. Получена кривая зависимости светопоглощения от конц-ии W, которую можно практически использовать при анализе горных пород. При применении в качестве восстановителя $TiSO_4$ необходимо строить каждый раз калибровочный график даже при использовании светофильтра № 8 с максимумом пропускания при 430 *мμ*, так как закон Бера не соблюдается. Приведены сравнительные результаты определения W в различных породах. Резюме авторов

70551. **Определение урана комбинированным методом ионного обмена и комплексометрии. Фодор** (Urán mennyiségi meghatározása ioncserélős — komplexonos elválasztás alkalmazásával. Fodor Miklós), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1958, **9**, № 4, 463—470 (венг.)

См. РЖХим, 1958, 60618.

70552. **Определение урана методом капельного анализа на фильтровальной бумаге.**— Бэнсирёку кокунай дзидзё, 1957, 2, № 12, 89—91 (японск.)

После вскрытия руды царской водкой к полученному р-ру прибавляют NH_4OH. Выделившийся осадок растворяют в HNO_3, р-р выпаривают на водяной бане досуха и остаток снова растворяют в миним. кол-ве HNO_3. К полученному р-ру прибавляют 5 *г* твердого $Al(NO_3)_3 \cdot 10H_2O$ и производят экстрагирование этилацетатом (соотношение объемов органич. и водн. фаз равно 1 : 3); продолжительность экстрагирования 1 мин. Аликвотную порцию органич. фазы наносят на фильтровальную бумагу, которую сушат в темноте, выдерживают в 2%-ном р-ре ферроцианида K в течение 20 сек., промывают водой в течение 10 сек., высушивают, закрепляют с помощью парафина на спец. приборе и фотометрируют при 395 *мμ*. Фон учитывают по чистой фильтровальной бумаге. Максим. ошибка определения ±10%. Благодаря большой селективности экстракции присутствие посторонних ионов в исходном р-ре определению U не мешает. Ли Мен-юн

70553. **Определение урана с применением 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоната натрия (соль хромотроповой кислоты) в качестве фотометрического реактива. Мукхерджи, Дей** (Determination of uranium using disodium 1 : 8-dihydroxynaphthalene-3 : 6-disulphonate (chromotropic salt) as a colorimetric reagent. Mukherji Anil K., Dey Arun K.), J. Indian Chem. Soc., 1958, **35**, № 2, 113—118 (англ.)

Разработан фотометрич. метод определения малых кол-в U с помощью 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоната Na (динатриевая соль хромотроповой к-ты) (I). К р-ру, содержащему UO_2^{2+} (в виде хлорида, нитрата или сульфата), прибавляют 25—50-кратный избыток I, устанавливают pH на уровне 4,0 ± 0,50 и через 15 мин. (время, необходимое для достижения равновесия) измеряют оптич. плотность полученного р-ра (20—30°) на спектрофотометре при 400 *мμ* или на фотоэлектроколориметре с голубым светофильтром. Закон Бера соблюдается в пределах конц-ий UO_2^{2+} 50—200 *γ/мл*. Определяемый минимум UO_2^{2+} 30 *γ/мл*. Установлены кол-ва других ионов, присутствие которых вызывает ошибку ⩽ 2%. Найдено, что в состав окрашенного комплексного соединения UO_2^{2+} и I входят в соотношении 1 : 1. А. Немодрук

70554. **Трио-(*о*-оксифенил)-фосфиноксид как реактив для фотометрического определения трехвалентного железа. Холдоуэй, Уилланс** (Tris(*o*-hydroxyphenyl)phosphine oxide as a colorimetric reagent for the determination of ferric iron. Holdoway M. J., Willans J. L.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 4, 376—380 (англ.)

Установлено, что три(-*о*-оксифенил-)-фосфиноксид (I) образует с Fe^{3+} в 0,3—2,5 н. HNO_3 комплекс фиолетово-красного цвета, окраска которого подчиняется закону Бера в интервале конц-ии Fe^{3+} 0,02—0,1 *мг/мл*. Оптич. плотность окрашенных р-ров комплекса Fe^{3+} с I зависит от конц-ии к-ты (максим. оптич. плотность наблюдается при конц-ии 0,3 н.); окраска устойчива в течение > 16 час. При определении Fe к 5 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 5 *мл* 0,02 *M* спирт. р-ра I, разбавляют спиртом до 50 *мл* и фотометрируют при 530—550 *мμ*. Определению Fe не мешают Li^+, Na^+, K^+, Cu^{2+}, Ag^+, ионы щел.-зем. элементов, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Al^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+}; мешают Ce^{4+} и $C_2O_4^{2-}$. Описанным методом можно определять Fe^{3+} в присутствии до 2,5 *мг* VO_2^{2+} в 5 *мл* HNO_3. Метод проверен при анализе Mn- и Al-сплавов и основных шлаков и получены удовлетворительные результаты (ошибка ⩽0,05%). А. Зозуля

70555. **Цериметрия. IV. О причинах помех цериметрическому титрованию железа по ферроину в присутствии фтористоводородной кислоты. Петцольд, Петцольд** (Notizen zur Cerimetrie IV. Über die Ursachen der Störung bei der cerimetrischen, durch Ferroin indizierten Eisentitration in Gegenwart von Flußsäure. Petzold Walter, Petzold Armin), Z. analyt. Chem., 1958, **161**, № 4, 241—251 (нем.)

Для выяснения причин невозможности цериметрич. титрования Fe^{2+} по ферроину в умеренно сернокислых (0,5 н. H_2SO_4) р-рах, содержащих HF, определены окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП) участвующих в р-ции окислительно-восстановительных пар. В то время как добавки HF не оказывают влияния на ОВП пары ферроин — ферриин, ОВП пары Ce^{4+} — Ce^{3+} вследствие образования комплексных или труднорастворимых фторидов Ce(4+) понижается. Поскольку, однако, в том же направлении изменяется ОВП пары Fe^{3+}—Fe^{2+} вследствие связывания Fe^{3+} во фторидный комплекс, авторы отвергают ранее высказанное предположение (РЖХим, 1957, 30923) о неполноте окисления Fe^{2+} 4-валентным Ce и считают, что в присутствии ионов F^- равновесие ферроин + Ce^{4+} ⇄ ферриин + + Ce^{3+} вследствие понижения ОВП пары Ce^{4+}—Ce^{3+} сильно сдвинуто в левую сторону. Хотя с повышением конц-ии H_2SO_4 до 6 *M* это равновесие удается сместить в правую сторону, расход окислителя все же отклоняется от стехиометрич. кол-ва на 1%. Точные результаты удается получить путем введения добавок H_3BO_3 для связывания ионов F^-. Если в анализируемый р-р, содержащий 5 *мл* HF, ввести 2 *г* H_3BO_3, то цериметрич. титрование Fe^{2+} в 1 *M* H_2SO_4 можно производить по дифениламину. При достаточно высокой конц-ии H_2SO_4

($\geqslant$ 3,6 *М*) по этому индикатору можно титровать малые кол-ва Fe^{2+}, не связывая ионов F^-. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 30923. Н. Полянский

70556. **Роданидный метод для фотоколориметрического определения железа. Петров А. И.,** Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 5, 548

Разработан фотометрич. метод определения Fe в металлич. Ni и Co, CoO и $NiSO_4$ с помощью KSCN без предварительного отделения Fe от основного в-ва. Фотометрирование производят с применением зеленого светофильтра. Для устранения мешающего влияния собственной окраски Ni и Co в качестве р-ра сравнения применяют р-р контрольного опыта. А. Немодрук

70557. **Определение двух- и трехвалентного железа в железном катализаторе. Мурата, Касаока** (Murata Yoshio, Kasaoka Shigeaki), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1958, **7**, № 1, 50—52 (японск.)

Анализируемую пробу обрабатывают 10-кратными (по отношению к Fe) избытком 4,3%-ного р-ра $HgCl_2$. Осадок обезвоживают безводн. спиртом и растворяют в 30—50 *мл* 40%-ного спирт. р-ра йода. Р-р кипятят с обратным холодильником в течение 30 мин., осадок отфильтровывают, промывают сначала спиртом до полного удаления йода, а затем водой до полного удаления спирта и растворяют в 100—120 *мл* H_2SO_4 (1 : 9). Р-р кипятят в атмосфере CO_2 с обратным холодильником, быстро охлаждают и фильтруют. К 100—200 *мл* фильтрата прибавляют 10—15 *мл* 2 *М* H_3PO_4 и титруют 0,1—0,02 н. р-ром $KMnO_4$ (определяют FeO). Затем в этот же р-р вводят тонкую Al-пластинку (0,4—0,7 *г*), кипятят до обесцвечивания р-ра ($\sim$20 мин.), быстро охлаждают и после отфильтровывания Al титруют р-ром $KMnO_4$ (определяют Fe_2O_3). Ли Мен-юн

70558. **Фотометрическое определение железа в чистом цинке и в расплавах для оцинковывания стальных листов. Плоум** (Photometrische Bestimmung des Eisens in Reinzinn und in Zinnschmelzen für die Verzinnung von Stahlblechen. Ploum Heinrich), Arch. Eisenhüttenwesen, 1958, **29**, № 3, 169—172 (нем.)

Описан метод фотометрич. определения Fe с помощью тиогликолевой к-ты (I). Fe с I в щел. среде образует соединение красно-фиолетового цвета. Изучено светопоглощение образующегося комплекса и найдены оптимальные условия фотометрирования. Установлено, что Sb, As, Bi, Cu, Pb и Mn в кол-вах $\sim$0,08% не мешают определению Fe; мешающее влияние Cr и Ni настолько мало, что им можно пренебречь; присутствие даже небольших кол-во Co нежелательно. Время и т-ра не влияют на чувствительность и точность определения Fe. 0,25—0,5 *г* анализируемой пробы (в зависимости от содержания Fe) растворяют при слабом нагревании в 5 *мл* HCl (1 : 1) с последующим добавлением 2 *мл* брома. По окончании растворения пробы и полного удаления паров Br_2 реакционную смесь фильтруют в мерную колбу, содержащую HCl (1 : 1), добавляют аммиачный р-р I (3 *мл* I + 15 *мл* NH_4OH), разбавляют до метки водой и фотометрируют при 530 *мμ* (20°). Продолжительность определения 20 мин. Приведены результаты определения Fe в цинке при содержании 6,0—0,013% Fe. Ю. Б.

70559. **Быстрый метод определения микроколичеств железа в растворе хлорида натрия. Хирано, Игами** (Hirano Shizo, Igami Eiitsu), Бунсэки кагаку, Bynseki kagaku, Japan Analyst, 1958, **7**, № 2, 106—107 (японск.)

Описан метод, основанный на отделении Fe от NaCl соосаждением с $MnBr_2$ и на последующем фотометрич. определении с помощью *о*-фенантролина. К 200 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 1 *мл* HCl (1 : 9), 1 *мл* бромной воды, 10 *мл* 40%-ного р-ра $MnSO_4$, кипятят в течение нескольких часов, подщелачивают аммиаком, прибавляют 0,2 *г* твердого Na_2CO_3, перемешивают, добавляют 1 *мл* бромной воды и кипятят. Выделившийся осадок промывают сначала теплой водой, а затем р-ром KJ (0,5 *г* KJ в 100 *мл* воды) и снова теплой водой и растворяют в HCl (1 : 9), содержащей $NH_2OH \cdot HCl$ (1 *мл* 10%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ на каждые 10 *мл* HCl). pH полученного р-ра добавлением р-ра CH_3COONa устанавливают на уровне 3,5, прибавляют 2,5 *мл* 0,2%-ного р-ра *о*-фенантролина и через 10 мин. фотометрируют при 500 *мμ*. Мешает Hg. Ли Мен-юн

70560. **Титриметрическое определение малых количеств кобальта при эквивалентном соотношении 1 : 37. Барта, Гёрёг** (Kis mennyiségű kobalt térfogatos meghatározása 1 : 37 egyenértéksúly viszony szerint. Bartha Lajos, Görög Sándor), Magyar kém. folyóirat, 1958, **64**, № 2, 48—50 (венг.; рез. англ.)

Разработан новый метод определения Co с использованием кобальтинитрита; Co определяют по кол-ву NO_2, восстанавливаемому по ур-нию: $KNO_2 + 6Fe(OH)_2 + 5H_2O = NH_3 + KOH + 6Fe(OH)_3$. Так как в кобальтинитрите на 1 Co приходится $6NO_2$, на восстановление NO_2^- затрачивается 36, а на восстановление Co (3+) — 1 эквивалент Fe^{2+}; поэтому эквивалентное соотношение Co в данном случае равно 1/37, что дает возможность определить малые кол-ва Co. При определении лучше всего осадить Co в форме $KPbCo(NO_2)_6$, что достигается прибавлением к анализируемому р-ру $Pb(NO_3)_2$. Осаждение желательно вести в присутствии SO_4^{2-} (1—4-кратное кол-во SO_4^{2-} по сравнению с Co). После 1-часового стояния осадок центрифугируют, промывают насыщ. р-ром K_2SO_4, растворяют в щелочи и к полученному р-ру прибавляют избыток $FeSO_4$. Если кол-во Co > 0,3 *мг*, то оттитровывают избыток Fe^{2+} 0,1 н. р-ром $KMnO_4$. При 30—300 γ Co определяют образующееся Fe^{3+} йодометрич. методом. Ошибка определения в 1-м случае ± 1%, а во 2-м случае ± 5%. И. Криштофори

70561. **Спектральный метод определения никеля в соединениях кобальта и кобальта в соединениях никеля. Фатеева Г. Я.,** Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 4, 461

Из 0,35 *г* порошка анализируемой пробы и 1,65 *г* порошка Cu прессуют таблетки диам. 8 *мм* при давл. 5800 *кг/см²*. Спектры возбуждают в дуге переменного тока при 6 *а*; обжиг 10 сек., экспозиция 30 сек. Верхний электрод медный. Зажим штатива с таблеткой охлаждают водой. Спектры фотографируют на среднем спектрографе. Аналитич. линии (в А): Co 3506,3 — Ni 3507,6, Ni 3002,4 — Co 2995,1. Каждую таблетку используют для многократного возбуждения спектра. Г. Кибисов

70562. **Критическая оценка фотометрических методов определения платиновых металлов. II. Бимиш, Мак-Брайд** (A critical evaluation of colorimetric methods for the determination of platinum metals. II. Beamish F. E., McBryde W. A. E.), Analyt. chim. acta, 1958, **18**, № 6, 551—564 (англ.)

Критический обзор литературы по фотометрич. методам определения Pt, Pd, Ir, Rh, Os и Ru за период с мая 1953 г. до марта 1957 г. Каждый рассмотренный метод оценен по интервалу определяемой конц-ии, чувствительности и практич. применимости. Библ. 45 назв. Пред. обзор см. РЖХим, 1955, 40393. Ф. Судаков

70563. **К фотометрическому определению бора. Бек** (A bór kolorimetriás meghatározásáról. Beck Mihály), Magyar kém. folyóirat, 1958, **64**, № 2, 61 (венг.; рез. англ.)

Критически проверен ранее описанный (Monnier D. и др., Analyt. Chim. acta, 1947, **1**, 13) метод для определения B, основанный на влиянии B на изменение экстинкции окрашенного р-ра сульфосалицилатного

комплекса $Fe(3+)$ под обесцвечивающим действием ионов F^-. Проведены 2 серии опытов, причем в одной из серий вместо буры применялся $NaHCO_3$. Установлено, что изменение экстинкции окрашенного р-ра, кроме конц-ии B, в значительной степени зависит и от pH р-ра, который в ходе анализа меняется. На результатах анализа сказываются также индикаторные свойства сульфосалицилатного комплекса $Fe(3+)$. Сделан вывод, что указанный метод для определения B непригоден. И. Криштофори

70564. **Исследование колориметрического метода определения микроколичеств бора куркумином.** Гольтман А. Д., **Гуревич В. Г.,** Укр. хим. ж., 1958, **24**, № 2, 244—250

Изучен и усовершенствован с целью повышения точности куркуминовый метод определения B. Подкисленный р-р, содержащий H_3BO_3 и куркумин, выпаривают при 50—60° так, чтобы пары воды не соприкасались с высушиваемым осадком (выпаривание производят в тиглях емк. ~ 50 *мл*, нижняя часть которых плотно вставлена в отверстия крышки водяной бани). При этом следят, чтобы р-р при выпаривании оставался щелочным (выпаривание производят в присутствии $Ca(OH)_2$). К сухому остатку добавляют смесь $H_2C_2O_4$ и HCl (0,363 *M* по $H_2C_2O_4$ и 1,3—2,4 *M* по HCl) и спирт. р-р **I** (1 *мл* р-ра, содержащего 100 γ **I**, пригоден для определения 0,8 γ B); **I** добавляют в 4-кратном (в мол. отношении) избытке из расчета на H_3BO_3. При фотометрич. определении определяемая конц-ия B 0,14—1,3 γ B в 5 *мл* р-ра; ошибка определения ⩽10%. Ионы $C_2O_4^{2-}$, NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, HPO_4^{2-}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, K^+, Mg^{2+} и Na^+ мешают (уменьшают интенсивность окраски); особенно сильно влияют NO_3^-, HPO_4^{2-}, K^+ и Fe^{3+}. Мол. коэф. экстинкции (при $2 \cdot 10^{-5}$ *M* H_3BO_3) составляет $6{,}3 \cdot 10^4$. Состав окрашенного соединения характеризуется соотношением B : **I** = 1 : 1. При колориметрировании по методу стандартных серий ошибка определения ⩽ 10%; чувствительность р-ции 1 γ/*л* B. При определении B методом капельной колориметрии ошибка ⩽ 30%; чувствительность р-ции 2 *мг/л* B. Приведена методика определения B в растительном материале. Т. Леви

70565. **Определение микрограммовых и субмикрограммовых количеств бора. Часть I. Фотометрическое определение с использованием куркумина. Часть II. Выделение бора методом дистилляции с последующим выпариванием дистиллятов.** **Спайсер, Стрикленд** (The determination of microgram and sub-microgram amounts of boron. Part I. Absorptiometric determination using curcumin. Part II. The separation of boron by distillation and the evaporation of distillates. Spicer G. S., Strickland J. D. H.), Analyt. chim. acta, 1958, **18**, № 3, 231—239; № 6, 523—533 (англ.)

I. Описаны 3 метода фотометрич. определения B в сухом остатке после сплавления анализируемой пробы в Pt-чашке со смесью $NaOH + Na_2CO_3$. В основу этих методов положена р-ция B с куркумином с образованием окрашенных в красный цвет соединений: руброкуркумина (1-й и 2-й методы) и розоцианина (3-й метод). 1-й метод пригоден для определения B при кол-вах 2—15 γ, 2-й метод — при кол-вах 0,5—4 γ и 3-й наиболее чувствительный метод — при кол-вах 0,01—0,2 γ. Последний метод, в котором $H_2C_2O_4$ в качестве промотора не используется, обладает, по мнению авторов, максим. чувствительностью, вообще возможной при фотометрич. измерениях. Все 3 метода с успехом используются для анализа материалов, применяемых в атомной технике.

II. Установлено, что CH_3OH-дистилляты, содержащие микрограммовые кол-ва B, можно выпаривать без опасности потери B при условии предварительного прибавления к дистиллятам воды, NaOH и глицерина. Остатки после выпаривания можно затем непосредственно использовать для фотометрич. определения B (см. сообщение I). Описана методика дистилляции B, пригодная для выделения B из материалов любого типа, в том числе и из органич. в-в после их озоления с известью. Во всех случаях водн. р-ры анализируемых проб предварительно подкисляют (pH 1,5—5) и выпаривают почти досуха. Остатки затем обрабатывают метиловым спиртом. Весьма существенно применение аппаратуры из кварцевого стекла для дистилляции и Pt-чашек для собирания дистиллятов. Указаны меры предосторожности для уменьшения возможности загрязнения пробы от реактивов и других источников. Описанные методы выделения и определения B быстры и пригодны для серийного анализа с 10 *г* пробы. При благоприятных условиях открываемый минимум B ~ 0,01 ч. на 1 млн. При определении 0,2 ч. B на 1 млн. ч. анализируемого в-ва ошибка составляет ⩽ 5%. Резюме автора

70566. **Определение углерода в хромоникелевых сталях спектральным методом.** **Куделя Е. С.,** Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 4, 458

C определяют по линиям C 2296,89 — Fe 2279,9 Å при возбуждении спектра в ВЧ- или конденсированной искрах. Применяют большой спектрограф КСА-I, постоянный Mg-электрод и фотопластинки «спектральные» тип III. Структура проб и посторонние элементы на результаты анализа не влияют. Ошибка определения ± 4,4%. Г. Кибисов

70567. **К определению CO в аппарате Орса.** **Нарьес** (Über die CO-Bestimmung im Orsatgerät. Narjes A.), Zement-Kalk-Gips, 1957, **10**, № 10, 413—417 (нем.; рез. англ., франц.)

Установлено, что при определении CO в аппарате Орса поглощением ее р-рами CuCl наблюдается систематич. ошибка, обусловленная способностью образующегося комплексного соединения (вследствие его небольшой прочности) находиться в равновесии с газообразной CO. Эта ошибка увеличивается по мере увеличения конц-ии комплексного соединения в р-ре CuCl. Изучена зависимость величины указанной ошибки от различных (рекомендованных в литературе) способов приготовления р-ров CuCl. Для устранения этой ошибки рекомендуется поглощение CO производить не менее, чем в двух последовательно расположенных поглотительных сосудах. Разработан простой и точный способ оценки пригодности р-ров CuCl для их дальнейшего использования. Рассмотрены преимущества и недостатки других р-ров, применяемых для поглощения CO (суспензия Cu_2O и β-нафтола в H_2SO_4, р-р J_2O_5 в дымящей H_2SO_4). Для определения больших конц-ий CO (> 3%) рекомендован метод каталитич. окисления CO до CO_2; оставшиеся газы после поглощения CO_2 и O_2 разбавляют воздухом (не содержащим CO_2) до первоначального объема (100 *мл*) и пропускают несколько раз через сосуд с раскаленной Pt-проволокой, играющей роль катализатора окисления CO до CO_2. По уменьшению объема газа после поглощения образовавшейся CO_2 рассчитывают содержание CO. А. Немодрук

70568. **Микрометод фотометрического определения окиси углерода в воздухе.** **Чуханду** (Mikromethode für die photometrische Kohlenmonoxydbestimmung in der Luft. Ciuhandu Gheorghe). Z. analyt. Chem., 1958, **161**, № 5, 345—348 (нем.)

Улучшен фотометрич. метод определения CO в воздухе с помощью щел. р-ра комплексного соединения Ag с сульфамидбензойной к-той (РЖХим, 1958, 916). Пределы определяемых конц-ий расширены от 0,001 до 2%; объем необходимой пробы воздуха уменьшен до 25 *мл*. При содержании CO в воздухе в пределах

0,001—0,5% фотометрирование образующего золя Ag производят при 420 *мμ*; при содержании CO 0,5—2% оптич. плотность золя Ag измеряют **при 610 мμ. При** определении малых конц-ий CO с целью получения более точных результатов рекомендуется из полученного значения оптич. плотности вычитать величину, получаемую в контрольном опыте. Чувствительность метода 0,3 γ CO в 25 *мл* воздуха. А. Немодрук

70569. Комплексообразование между молибденовой и кремневой кислотами в присутствии полиоксисоединений. Ричардсон (Complex formation between molybdic acid and silicic acid in the presence of polyhydroxy compounds. Richardson E.), Research, 1958, **11**, № 4, 163—164 (англ.)

Мешающее влияние добавок некоторых полиоксисоединений (I) на фотометрич. определение кремневой к-ты в виде молибденовой сини автор связывает с образованием комплексов между I и молибденовой к-той (II). Это предположение подтверждается тем, что кол-во I, которое можно ввести в анализируемый р-р без помех анализу, пропорционально содержанию II. Потенциометрич. и кондуктометрич. методами установлено, что с эритритом (III) II образует комплекс состава $MoO_3 \cdot C_4H_{10}O_4$, с маннитом (IV) — комплекс состава $2MoO_3 \cdot C_6H_{14}O_6$, с глюконовой к-той (V) — комплекс состава $MoO_3 \cdot 2C_6H_{12}O_7$. По данным кондуктометрич. титрования, комплекс II с III в водн. р-ре является сильной к-той, характеризующейся возможной ф-лой $H(HMoO_4 \cdot C_4H_{10}O_4)$. IV образует с II более прочный комплекс, чем III. Комплексы с III и V дают большинство р-ций, свойственных молибдатам: H_2S осаждает из горячих подкисленных р-ров MoS_3; добавки NH_4SCN вызывают появление желтого окрашивания. При добавлении $K_4[Fe(CN)_6]$ к комплексу II с V выпадает коричневый осадок; комплекс с III аналогичной р-ции не дает. Н. Полянский

70570. Новый капельный метод открытия нитрат-иона. Колдуэлл, Мак-Лейн (A new spot test for nitrate ion. Coldwell B. B., McLean S. R.), Canad. J. Chem., 1958, **36**, № 4, 652—655 (англ.)

Описан метод, основанный на образовании интенсивной желтой окраски с дифениламином (I) после облучения УФ-лучами. 0,01—0,05 *мл* анализируемого р-ра (pH 3—10) наносят на фильтровальную бумагу, высушивают и наносят равный объем 1%-ного спирт. р-ра I таким образом, чтобы он покрыл часть поверхности пятна, на которое нанесен анализируемый р-р, и частично — чистую фильтровальную бумагу. После испарения C_2H_5OH капельную пробу подвергают УФ-облучению (2300—4200 A) в течение 2—5 мин. В присутствии NO_3^- полоска, где перекрываются анализируемый р-р и р-р I, окрашивается в интенсивно желтый цвет в отличие от слабой коричневатой окраски одного I. Открываемый минимум NO_3^- 1 γ; предельное разбавление 1 : 10 000. Чувствительность р-ции может быть повышена многократным нанесением и высушиванием анализируемого р-ра. Открытию NO_3^- мешают нитриты, броматы, йодаты и ванадаты, если их конц-ия в 3—10 раз превышает конц-ию NO_3^-. А. Немодрук

70571. Использование постоянного электрического тока при некоторых хроматографических исследованиях. Янков Стойко Петров, Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 2, 257—258 (рез. англ.)

Пропусканием постоянного электрич. тока через колонку, заполненную сорбентом, реактивом и анализирумым в-вом, можно достигнуть повышения чувствительности открытия некоторых ионов. В качестве электродов в колонку вводят Pt-иглы, концы которых отстоят друг от друга на 1—1,5 *см*. Свободные концы игл присоединены к источнику тока 15—25 *в*. При этом анодную иглу нужно вставлять в тот конец колонки, в который был введен анализируемый р-р и проявитель. Оптимальное значение силы тока 0,01—0,02 *а*. **Для открытия NO_2 предложено 6 способов.** При 1-м способе колонку заполняют смесью 1 ч. α-нафтиламина (I), 1 ч. сульфаниловой к-ты (II) и 10 ч. сорбента (SiO_2), затем в колонку вводят 0,05 *мл* анализируемого р-ра и 0,05 *мл* 5 н. р-ра CH_3COOH; в присутствии NO_2^- появляется красная полоса. Пропускание тока повышает интенсивность окраски, но чувствительность р-ции почти не изменяется. Открываемый минимум (ОМ) 0,01 γ NO_2^-. При 2-м способе в качестве реактивов используют сульфаниламид и I, а в качестве сорбента — SiO_2, пропускание тока понижает ОМ от 0,04 до 0,02 γ NO_2^-. При 3-м способе NO_2^- открывают с помощью II и α-нафтола (Сорбент Al_2O_3), р-цию выполняют как в 1-м методе. Пропускание тока понижает ОМ от 0,12 до 0,05 γ NO_2^-. Аналогичные явления установлены в двух других способах, в которых в качестве аминосоединения использован *п*-нитроанилин, в качестве азосоставляющего — I или β-нафтол (сорбент SiO_2). При открытии NO_2^- с помощью II и β-нафтола (6-й способ сорбент SiO_2) пропускание тока мало влияет на чувствительность р-ции. Н. Полянский

70572. О спектральном определении фосфора в стали по линии P 3175 A. Экхард (Über die spektrochemische Phosphorbestimmung im Stahl mit der Phosphorlinie 3175 A. Eckhard Siegfried), Arch. Eisenhüttenwesen, 1958, **29**, № 2, 89—92. Diskuss., 92—94 (нем.)

Сделана попытка воспроизвести условия возбуждения линии P 3175 A, описанные Кремплем и Бертрамом (РЖХим, 1957, 1251). Однако даже при использовании таких в-в, как красный P, H_3PO_4 и ее солей, не удалось возбудить линию P 3175 A. Автор критически рассматривает возможность возбуждения этой линии. Гейтер, исследовавший спектр P, не наблюдал линии P3175 A при возбуждении спектра в дуге и в искре. Линия была обнаружена только в трубке Гейсслера. Высказано мнение, что линия 3175 A принадлежит не к спектру PII, а к спектру PI, поэтому не возбуждается в искровом разряде. Спектрограф Q = 24, использованный Кремплем и Бертрамом, не дает возможности разделить линию P3175 A от мешающих линий Fe и Sn. Сделан вывод, что Кремплем и Бертрамом фотометрировались линии Fe, а не P. М. Н.

70573. Быстрый метод определения фосфорной кислоты в фосфорите и суперфосфате. Хирано, Кавагути (Hirano Shizo, Kawaguchi Hiroshi), Бунсэки кагаку, Bynseki kagaku, Japan Analyst, 1958, 7, № 2, 107—108 (японск.)

При алкалиметрич. определении P_2O_5 для маскирования Ca^{2+}, Al^{3+} и Fe^{3+} использован комплексон III. Анализируемую пробу (0,2—0,9 *г*) отдымляют с 5 *мл* 60%-ной $HClO_4$, остаток растворяют при нагревании в 20 *мл* воды и осаждают Al^{3+} и Fe^{3+} при соответствующем pH, создаваемом добавлением NaOH или $HClO_4$. К р-ру с осадком прибавляют 4%-ный р-р комплексона III, нагревают до полного растворения осадка, устанавливают pH на уровне 4,5, прибавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра $AgNO_3$ и титруют 0,1 н. р-ром NaOH. Расчет производят по ф-ле: $x = v. 0{,}3549/g$, где x — искомое кол-во P_2O_5 в %, v — кол-во израсходованного 0,1 н. р-ра NaOH в *мл* и g — навеска в *г*. Этот метод применим для определения P_2O_5 при содержании $\leqslant 3\%$ Fe_2O_3, $\leqslant 2\%$ Al_2O_3 и в отсутствие As и Cr. Ли Мен-юн

70574. Определение микроколичеств мышьяка. Ким Хи Чхор, Чосон якхак, 1957, № 2, 23—27 (кор.)

При определении микроколичеств As сенсибилизированную индикаторную бумагу, пропитанную хлори-

дом Hg(2+), после поглощения AsH_3 обрабатывают р-ром Cu_2J_2 + 10% KJ. При этом желтая окраска бумаги переходит в темно-коричневую и тем самым облегчается наблюдение окраски. В интервале конц-ии As 1—2 γ справедливо ур-ние $h = 0,5$ γ, где h — длина окрашенного участка бумаги. Ли Мен-юн

70575. **Новые данные по электрохимическому определению кислорода.** Тёдт (Neue Ergebnisse elektrochemischer Sauerstoffmessungen. Tödt F.), Dechema Monogr., 1956, 27, № 332—362, 328—336 (нем.)

Показаны преимущества метода непрерывного электрохим. определения O_2 в водн. р-рах по сравнению с другими известными методами. Описаны приборы для электрохим. определения растворенного O_2, действие которых основано на р-ции окисления $Fe(OH)_2$ до $Fe(OH)_3$ за счет деполяризации O_2; сила тока такого гальванич. элемента пропорциональна конц-ии O_2 в анализируемом р-ре. Скорость окисления $Fe(OH)_2$ раcтворенным O_2 возрастает с повышением pH; при pH 10,3 окисление 4 *мг* O_2 (в 1 *л*) заканчивается в течение 10 сек. Приборы (в зависимости от назначения) обладают различной чувствительностью. Применение зеркального гальванометра позволяет определять до 1 γ/*л* O_2 с достаточной точностью. Благодаря чрезвычайной простоте, высокой чувствительности и точности, легкости саморегистрирования результатов и соответствующей сигнализации приборы для непрерывного электрохим. определения O_2 рекомендуются для определения содержания O_2 в питательной воде котлов высокого давления, для изучения дыхательных процессов микроорганизмов и растений и для исследования фотохим. процессов, идущих как с выделением, так и с поглощением O_2. А. Немодрук

70576. **Непрерывное определение малых количеств кислорода.** Загошен (Kontinuierliche Messung kleiner Sauerstoffmengen. Sagoschen J.), Prakt. Chem., 1957, 8, № 10, 321—322 (нем.)

Для непрерывного определения малых кол-в O_2 в различных газах (N_2, H_2, смеси N_2 и H_2, благородные газы) рекомендуется применять спец. приборы. Принцип действия приборов, выпускаемых фирмой Engelhard Industrien AG (Цюрих) и названных диоксоиндикаторами, состоит в том, что анализируемый газ (АГ) пропускают через Pd-катализатор, на котором O_2 сжигается до H_2O. Повышение т-ры выходящего газа за счет теплоты р-ции прямо пропорционально содержанию O_2 в АГ. Если в АГ отсутствует H_2, то его предварительно вводят. Содержание O_2 в АГ определяют по показаниям гальванометра (соединенного с термоэлементом) с помощью калибровочного графика. Указанные приборы выпускаются для определения O_2 при его содержании до 0,1% и до 1%; ошибка определения в обоих случаях ± 2%. В другом типе приборов, названных кислородомерами, АГ поступает в термостатируемую камеру и в этой камере количественно поглощается Ag-катодом, соединенным с Cd-анодом посредством пористой трубки, заполненной р-ром KOH. O_2, поглощенный Ag-катодом, переходит в р-р в виде ионов OH^-, в то время как Cd на аноде окисляется до $Cd(OH)_2$. Содержание O_2 определяют по величине э.д.с. по соответствующему калибровочному графику. При определении до 0,01% O_2 ошибка составляет ± 5%. А. Немодрук

70577. **Определение кислорода в металлическом натрии бутилбромидным методом.** Смайт, Бруин (The determination of the oxygen content of sodium metal by the butyl bromide method. Smythe L. E., Bruin H. J. de), Analyst, 1958, 83, № 985, 242—244 (англ.)

Для повышения точности ранее описанного метода (РЖХим, 1957, 4797) продукт взаимодействия металлич. Na с бутилбромидом рекомендуется растворять в 90—95%-ном C_2H_5OH и титровать полученный р-р 0,05 н. р-ром HCl по метиловому красному. Благодаря малой растворимости NaBr в C_2H_5OH эффективная конц-ия NaBr в титруемом р-ре значительно понижается, что благоприятно сказывается на точности и воспроизводимости результатов анализа. Н. Полянский

70578. **4-амино-4-хлордифенил как аналитический реактив для определения сульфата.** Бенгтссон (4-amino-4′-chlorodiphenyl as analytical reagent for sulphate. Bengtsson T. Arthur), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 4, 353—359 (англ.)

Изучено равновесие в системе 4-амино-4-хлордифенил (I) — SO_4^{2-} — H_2O. Спектрофотометрически определено значение обратного логарифма константы диссоциации BH^+ (B — молекула I)$_pK_a = 4{,}21$; коэф. мол. экстинкции I при 254; 279 и 265 *мμ* равен $2{,}23 \cdot 10^4$ (pH ≤ 1,3); $2{,}21 \cdot 10^4$ (pH ≥10) и $1{,}75 \cdot 10^4$ (изобестич. точка) соответственно. Растворимость сульфата I в воде, найденная спектрофотометрически и титриметрически, равна $325 \cdot 10^{-6}$ *M* (164 *мг/л*; в пересчете на SO_4^{2-} 31 *мг/л*); это значение растворимости сульфата I значительно отличается от ранее сообщенного (РЖХим, 1954, 22139). Произведение растворимости сульфата I равно $0{,}82 \cdot 10^{-11}$ (20°). Аналогичные характеристики сульфата бензидина, определенные при той же т-ре, соответственно равны $284 \cdot 10^{-6}$*M* (80 *мг/л*; 27 *мг/л* SO_4^{2-}) и $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ (различие величин, найденных спектрофотометрически и титриметрически, ≤ 1%). На основе полученных результатов показано, что рекомендованная ранее (РЖХим, 1956, 7533) оптимальная кислотность анализируемого р-ра (0,05 *M*) при определении SO_4^{2-} может быть снижена наполовину; при использовании 0,01 *M* р-ра I и предварительной нейтр-ции анализируемого р-ра полнота осаждения повышается в 2—3 раза. При определении 2,5—5 *мг* SO_4^{2-} в ≤ 50 *мл* р-ра ошибка < 1%. А. Зозуля

70579. **Влияние тяжелых металлов на полярографические волны селена и теллура.** Зелянская А. И., Быков И. Е., Горшкова Л. С., Тр. ин-та металлургии. Уральский фил. АН СССР, 1957, вып. 1, 161—169

Изучено влияние Cu, Pb, Zn и Fe на полярографич. волны Te и Se в среде $NH_4OH + NH_4Cl$. Если конц-ия Cu больше конц-ии Te, то необходимо предварительно отделять Cu. Zn не влияет на волну Te, а Te уменьшает волну Zn. При полярографировании Te в присутствии Pb к фоновому электролиту необходимо добавить 0,04 *моль/л* комплексона III и 0,1% желатины. Влияние Fe следует устранять связыванием его в тартратный комплекс и увеличением конц-ии желатины. Определению Se мешают Cu, Pb и Fe(3+); не мешают Zn, Ni и Co(2+) в присутствии комплексона III. Te мешает лишь в том случае, если конц-ия Te больше конц-ии Se. Ф. Линкова

70580. **Полярографическое определение четырехвалентных селена и теллура при совместном их присутствии.** Зелянская А. И., Быков И. Е., Горшкова Л. С., Тр. Ин-та металлургии. Уральский фил. АН СССР, 1957, вып. 1, 155—160

Изучены условия применения полярографич. метода для совместного определения Se^{4+} и Te^{4+}. Установлено, что наиболее подходящим фоновым электролитом при конц-ии Se 0,05—2 *ммоль/л* и когда конц-ия Te не превышает конц-ии Se, является электролит состава: 0,75 *моль/л* NH_4Cl, 0,25 *моль/л* NH_4OH, 0,1 *моль/л* Na_2SO_3 + 0,002% желатины. При анализе фильтр с промытым осадком элементарных Se и Te, полученным любым методом, заливают 5 *мл* свежеприготовленного р-ра, содержащего до 25 *мг* $KClO_3$ в HCl (1 : 1), перемешивают и слабо нагревают. Полу-

ченный р-р нейтрализуют аммиаком по метиловому оранжевому, охлаждают, разбавляют р-ром фонового электролита до 50 *мл* и полярографируют. NO_3^- и тяжелые металлы мешают определению. Сходимость результатов, полученных полярографич. и хим. методами, удовлетворительная. Ф. Линкова

70581. Колориметрическое определение селена и теллура в пылях свинцового производства. Гладышев В. П., Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 3, 275—278

Разработан колориметрич. метод определения Se и Te в пылях свинцового произ-ва, основанный на разделении Se и Te при помощи тиомочевины (I) (РЖХим, 1956, 54805). После растворения пробы Pb-пыли Se и Te выделяют восстановлением с помощью $SnCl_2$. Хлориды тяжелых металлов, осаждающиеся в незначительных кол-вах вместе с Se и Te, отмывают р-ром HCl. Выделенные Se и Te растворяют в HCl с добавлением небольшого кол-ва HNO_3. Полученный р-р нагревают до 60—70°, прибавляют 30 *мл* горячего 10%-ного р-ра I в 2 н. HCl, выдерживают 10 мин. и отфильтровывают выделившийся осадок элементарного Se, который затем промывают 2—3 раза теплой водой и растворяют в 5 *мл* конц. HCl с добавлением нескольких капель конц. HNO_3. Полученный р-р разбавляют водой до 50 *мл*, отбирают аликвотную порцию 10 *мл*, прибавляют 2 *мл* 1%-ного р-ра желатины, 20 *мл* 10%-ного р-ра I в 2 н. HCl, разбавляют водой до 50 *мл*, нагревают до 35—45° и через 10 мин. колориметрируют красную окраску элементарного Se. Фильтрат после выделения Se разбавляют водой до 100 *мл* и колориметрируют желтую окраску комплекса Te с I. Результаты определения Se и Te в Pb-пыли разработанным методом удовлетворительно совпадают с данными, полученными другими методами; продолжительность определения сокращается в 2 раза. А. Немодрук

70582. Полумикроопределение хлора в поливинилхлориде и аналогичных полимерах. Хаслам, Холл (The semi-micro determination of chlorine in poly (vinyl chloride) and related polymers. Haslam J., Hall J. I.), Analyst, 1958, **83**, № 985, 196—198 (англ.)

20 *мг* анализируемого в-ва сплавляют в электрически обогреваемой стальной бомбе с 1,0 *г* Na_2O_2 в присутствии 0,06 *г* крахмала, предварительно высушенного нагреванием при 100° в течение 3 час. Плав растворяют при нагревании в 10 *мл* воды и кипячением в течение 15 мин. разрушают избыток Na_2O_2. После охлаждения р-р подкисляют конц. HNO_3 по метиловому красному, снова охлаждают, добавляют индикатор, нейтрализуют сначала 10%-ным NaOH, а затем 2 н. р-ром HNO_3, прибавляют избыток 2 н. HNO_3 (0,25 *мл*) и титруют 0,02 н. р-ром $AgNO_3$, применяя ранее описанный титриметр (РЖХим, 1956, 19495), соединенный с индикаторным Ag-электродом и Ag-электродом сравнения. При применении описанного метода для определения Cl в поливинилхлориде, сополимере винилхлорида с венилацетатом и сополимере винилхлорида и винилиденхлоридом получены результаты, хорошо согласующиеся с данными метода Кариуса. Метод может быть также использован для определения Cl в сополимерах, содержащих Cl и N. Н. Полянский

70583. Титрование хлорида нитратом серебра. Симидзу, Ямадзаки (Shimizu Kazuo, Yamazaki Masao), Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, **11**, № 6, 323—325 (японск.)

Детально изучены факторы, влияющие на титрование Cl^- р-ром $AgNO_3$. При использовании в качестве индикатора уранина получаются результаты, несколько заниженные по сравнению с результатами, полученными с K_2CrO_4 в качестве индикатора; кол-во вводимого индикатора на результаты титрования не влияет. В присутствии Mg^{2+} и SO_4^{2-} результаты титрования несколько завышены. Ли Мен-юн

70584. Определение хлоритов и гипохлоритов в их смеси. Эпик П. А., Орочко А. И., Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 4, 413—415

Предложен титриметрич. метод определения ClO_2^- и ClO^- в их смесях, основанный на восстановлении ClO^- 2-валентным Mn или перекисью водорода с последующим йодометрич. определением ClO_2^- в той же пробе. В другой порции р-ра йодометрич. методом можно определить сумму окислителей и по разности вычислить содержание ClO^-. Р-ции восстановления ClO^- 2-валентным Mn или перекисью водорода могут быть использованы для освобождения р-ра хлорита от ClO^-, а также для качеств. открытия ClO_2^- в присутствии ClO^-. Резюме авторов

70585. Йодометрия. Секереш (Jodometriás vizsgálatok. Szekeres László), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1958, **9**, № 4, 393—400 (венг.)

Усовершенствован метод Винклера для определения J^- на основании того, что OBr^- и OCl^- в присутствии BrO_2^- и JO_3^- могут быть селективно восстановлены с помощью H_2O_2, C_2H_5OH, HCOONa, $Na_2C_2O_4$ и CON_2H_2. Йодид окисляют гипохлоритом, а избыток хлора восстанавливают в присутствии $NaHCO_3$; полученный JO_3^- определяют затем йодометрически. При определении Br^- его окисляют до свободного брома с помощью $HBrO_3$, бром восстанавливают в слабощел. среде и йодометрически определяют избыток BrO_3^-. Установлено, что JO_4^- по аналогии с MnO_4^- может быть использован для определения йодида: $3JO_4^- + J^- = 4JO_3^-$ и $JO_4^- + H_2O_2 = JO_3^- + H_2O + O_2$; Избыток JO_3^- определяют йодометрически. 1-я ступень при окислении йодной к-той выражается ур-нием: $JO_4^- + 2H^+ + 2e = JO_3^- + H_2O$. Разработана методика определения JO_3^-, JO_4^- и BrO_3^- при их совместном присутствии. В 1-й порции анализируемого р-ра йодометрически находят суммарное кол-во трех ионов. 2-ю порцию р-ра обрабатывают в слабощел. среде перекисью водорода, избыток H_2O_2 разлагают, титруют йодметрически и по разности находят кол-во JO_4^-. К 3-й порции р-ра прибавляют KBr и HCl (при этом из BrO_3^- и Br^- образуется элементарный бром, а по р-ции JO_4^- с Br^- — йодат и элементарный бром), подщелачивают, образующийся BrO^- восстанавливают (как описано выше) и титруют йодометрически. По разности результатов 2-го и 3-го титрований находят кол-во BrO_3^-. Галогены с бо́льшим атомным весом вытесняют галогены с меньшим атомным весом из кислородсодержащих к-т. Подробно изучен механизм этой р-ции. Установлена возможность определения J^- и Br^- в присутствии Cl^- по р-циям: $BrO_3^- + J^- \rightarrow JO_3^- + Br^-$ и $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3H_2O + 3Br_2$. Сначала в одной порции находят кол-во J^-. Ко 2-й порции анализируемого р-ра прибавляют избыток $KBrO_3$ и далее продолжают анализ, как описано выше для Br^-. Описано также определение BrO_3^- и JO_3^- при их совместном присутствии. Найдено, что с помощью мышьяковистой к-ты в присутствии HCl непосредственно можно определять свободный бром, применяя в качестве индикатора KJ и крахмал. Таким способом могут быть определены также сильные окислители, HCHO, HCOOH, NH_3, HNO_2 и др. И. К.

70586. Модификация метода определения воды титрованием по методу Карла Фишера и области ее применения. Чжан Дин-у, Хуасюэ шицзе, 1957, № 12, 547—550 (кит.)

Описан модифицированный титриметрич. метод К. Фишера для определения воды, в котором вместо

одного р-ра, содержащего SO_2, CH_3OH, пиридин и йод, применяют 2 р-ра: 1-й р-р содержит SO_2, CH_3OH и пиридин и служит для растворения или суспензирования пробы, а 2-й р-р содержит CH_3OH и йод и является титрантом. А. Петренко

70587. **Быстрое определение воды во влажных почвах. Ханкок, Бердик** (Rapid determination of water in wet soils. Hancock C. Kinney, Burdick Robert L.), Soil Sci., 1957, **83**, № 3, 137—205 (англ.)

Описан косвенный метод, основанный на вытеснении воды из влажного образца (10 *г*) почвы смешанным органич. р-рителем (100 *мл*), состоящим из 70% безводн. C_2H_5OH и 30% безводн. $(CH_3)_2CO$, растворении в вытесненной воде 10 *г* NaCl и измерении электропроводности образующегося смешанного р-ра с помощью модифицированного моста Уитстона, снабженного температурным компенсатором и прокалиброванного или в обратных омах, или непосредственно в процентах влажности почвы (ошибка отсчета ±0,1% H_2O). Питание моста осуществляется от лампового генератора переменного тока с частотой 1000 *гц*; нуль-инструмент — катодно-лучевая трубка. Ячейка для измерения электропроводности имеет форму пипетки; электроды — вертикальные; постоянная ячейки 0,500 $см^{-1}$. Введение в измеряемый р-р большого кол-ва NaCl имеет целью нивелирование электропроводности, вызываемой солями, принадлежащими самой почве. Средний температурный коэф. электропроводности системы C_2H_5OH — $(CH_3)_2CO$ — H_2O — NaCl при 25—35° равен 0,67% на 1°. Метод прост, точен и быстр. Статистич. обработка результатов определения воды в 24 образцах почвы показала, что среднее отклонение от среднего значения составляет 0,2%; стандартное отклонение 0,3%. Продолжительность одного определения 7 мин. А. Горюнов

70588. **Реакция йода с декабораном и тетрабораном в среде метанола. Меснер** (Reaction of iodine in methanol with decaborane and tetraborane. Messner Arthur E.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 4, 547—548 (англ.)

Установлено, что $B_{10}H_{14}$ и B_4H_{10} мгновенно реагируют с J_2 в среде CH_3OH по ур-ниям: $B_{10}H_{14} + 20J_2 + 30CH_3OH \rightarrow 10B(OCH_3)_3 + 40HJ + 2H_2$ и $B_4H_{10} + 9H_2 + 12CH_3OH \rightarrow 4B(OCH_3)_3 + 18HJ + 2H_2$; при этом можно различать мостиковые и немостиковые атомы H: первые выделяются в виде мол. H_2. Эти р-ции могут быть использованы для колич. определения $B_{10}H_{14}$. В этом случае анализируемый р-р прибавляют к р-ру J_2 в CH_3OH и избыток J_2 оттитровывают р-ром $Na_2S_2O_3$. Практически на 1 моль $B_{10}H_{14}$ расходуется 40,2 ± ± 0,1 *экв* йода. М. Бузланова

70589. **Окись серебра как окислитель для гидразина. Макро- и микроопределение гидразина. Сант** (Silver oxide as an oxidant for hydrazine. Macro- and micro-determination of hydrazine. Sant B. R.), Recueil trav. chim., 1958, **77**, № 5, 400—402 (англ.)

Описано определение N_2H_4, основанное на окислении N_2H_4 нитратом Ag в щел. среде и последующем титровании избытка $AgNO_3$ роданидом по методу Фольгарда. К анализируемому р-ру прибавляют точное кол-во 0,1 н. $AgNO_3$ (избыток) и такой же объем 1 н. NaOH, перемешивают и прибавляют несколько капель конц. NH_4OH для растворения непрореагировавшего AgO; через 10—15 мин. образующийся осадок отфильтровывают и промывают 5—6 раз аммиаком и водой. Фильтрат с промывными водами после подкисления титруют 0,1 н. р-ром KSCN в присутствии железоаммиачных квасцов в качестве индикатора. Можно также осадок Ag растворить в горячей HNO_3 и полученный р-р $AgNO_3$ после кипячения (для удаления окислов азота) и охлаждения титровать р-ром KSCN. 1 *мл* 1 н. $AgNO_3$ соответствует 0,008013 *г* N_2H_4; 1-й вариант дает более точные результаты. Описана также микромодификация 1-го варианта, пригодная для определения до 0,4 *мг* N_2H_4 с относительной ошибкой < 0,1%. М. Бузланова

70590. **Открытие феррицианидов в присутствии некоторых окислителей. Крешков А. П., Вильборг С. С., Дроздов В. А.**, Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 314—316

Описаны новые цветные р-ции феррицианидов (Ф) с некоторыми аминами (окисление аминов посредством Ф с образованием красителей). При открытии Ф по этим р-циям к 1 *мл* р-ра Ф прибавляют 3 капли 5%-ного р-ра амина (или смеси аминов) в CH_3COOH и 1 каплю насыщ. р-ра $ZnSO_4$ (для повышения окислительно-восстановительного потенциала ферри-ферроцианидной системы). Весьма чувствительными к Ф оказались 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан и его N,N'-диэтил-, N,N'-дипропил и N,N'-дибутилзамещенные (для первых трех реактивов чувствительность составляет 4,8 *γ/мл* $K_3Fe(CN)_6$, для последнего 7,4 *γ/мл*). Не мешают нитраты, хлораты броматы, йодаты, перхлораты, арсенаты и перйодаты; мешают нитриты, персульфаты и хроматы. При окислении смесей аминов, состоящих из диметилпарафенилендиамина и одного из ароматич. аминов (анилин, *о*- и *n*-толуидин, диметиланилин, диэтиланилин, сульфаниловая к-та, *м*- и *n*-нитроанилин), возникает окраска от фиолетовой до темно-синей. Р-ции с применением смеси аминов менее чувствительны. А. Немодрук

70591. **Определение содержания циана в коксовых газах. Голянд С. М., Адоньева Н. В.**, Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 5, 541—542

Описан метод, основанный на поглощении циана, дициана и HCN р-рами полисульфидов с образованием роданида, кол-во которого определяют бромциановым методом. Через 2 последовательно соединенные склянки Полежаева, содержащие по 5 *мл* 0,5 *M* р-ра полисульфида Na, пропускают 10—12 *л* анализируемого газа со скоростью 6—10 *л/час*. Р-ры из склянок переносят в мерную колбу емк. 250 *мл*, прибавляют 2 н. H_2SO_4 до слабокислой р-ции (по метиловому оранжевому) и 10%-ный р-р NH_4OH до слабощел. р-ции, разбавляют водой до ~ 50 *мл*, нагревают до кипения, охлаждают, прибавляют 10 *мл* 2 н. H_2SO_4 и бромную воду до оранжевой окраски р-ра, выдерживают 2—3 мин. и вливают 2 *мл* 5%-ного р-ра фенола (для удаления избытка Br_2). К обесцветившемуся р-ру прибавляют 1 *г* твердого KJ, колбу закрывают, содержимое колбы перемешивают, выдерживают в темном месте 10—15 мин. и выделившийся йод титруют 0,05—0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала. Суммарное содержание (x) циана, дициана и HCN (в расчете на HCN) находят по ф-ле $x = 1{,}35 \cdot a/V_0$, где a — кол-во 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ в *мл*; V — объем пропущенного анализируемого газа в *л*; 1,35 — кол-во HCN (в *мг*), соответствующее 1 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$. А. Немодрук

70592. **Определение очень малых количеств сероуглерода в двуокиси углерода и инертных газах методом газовой хроматографии с предварительным обогащением. Сверак, Рейзер** (Gaschromatographische Bestimmung kleinster Mengen Schwefelkohlenstoff in Kohlendioxyd und inerten Gasen nach vorangegangener Anreicherung. Syerak J., Reiser P. L.), Mikrochim. acta, 1958, № 3, 426—433 (нем.; рез. англ., франц.)

При помощи описанной ранее аппаратуры (РЖХим, 1958, 46455) на колонке длиной 250 *мм* и диам. 6 *мм*, заполненной стерхамолом, пропитанным диметилсульфоланом, с использованием N_2 в качестве газа-носителя, осуществлено определени CS_2 в CO_2 при конц-ии

CS_2 350 *мг/м³*. Для увеличения чувствительности определения применено предварительное обогащение CS_2 пропусканием анализируемой пробы через колонку с силикагелем (РЖХим, 1956, 78401). В этом случае удается определить CS_2 при конц-ии 0,00002 об.% с ошибкой 10%. Удерживающий объем SO_2 304 *мл*, а CS_2 241 *мл*, но одновременное определение SO_2 и CS_2 сомнительно в виду возможности р-ции $CS_2 + SO_2 = CO_2 + 3S$. Б. Анваер

70593. **Определение малых количеств сернокислого бария в пасте для пластин свинцового аккумулятора. Миславская Ф. Ф., Меламед Ш. Г.**, Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 4, 453—454

Для полуколич. анализа высушенную пробу помещают в канал угольного электрода (анода) глубиной и диам. 4 *мм*. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока при 12 *а* с обжигом 2 мин. и экспозицией 25—35 сек. до полного испарения Pb и фотографируют на среднем спектрографе. Аналитич. линия Ba 2335, 2 А; чувствительность анализа $6 \cdot 10^{-5}$%. Для более точного анализа пробу испаряют с поверхности вращающегося со скоростью 2 об./мин. латунного электрода в виде диска. Порошок смешивают с содой (4 : 1), смачивают водой, помещают в паз электрода и высушивают. Верхний электрод — латунный стержень. Спектры возбуждают в дуге переменного тока (5*а*) с прерывателем при числе вспышек 120 в 1 мин. и продолжительности 0,15 сек. Дуговой промежуток 2 *мм*; экспозиция 60 сек. Градуировочный график строят с учетом фона по линиям Ba 4554,0 — Pb 5005,5 А. Чувствительность анализа в этом случае $1 \cdot 10^{-4}$% $BaSO_4$; ошибка ± 15%. Г. Кибисов

70594. **О температуре дуги при спектральном анализе некоторых руд и минералов методом графитового порошка. Финкин К. З.**, Сб. научн. тр. Магнитогорский горно-металлург. ин-т, 1958, вып. 16, 137—140

При многократном определении разности потенциалов на электродах горящей дуги установлено, что в результате смешения руды с угольным порошком устраняется фракционное испарение элементов из канала электрода во время экспозиции. Только в начальный и конечный периоды горения дуги наблюдается изменение разности потенциалов. Предполагают, что в смеси с угольным порошком расплав руды состоит из множества очень мелких капель, что обеспечивает равномерное поступление всех элементов в пламя источника. Г. Кибисов

70595. **Быстрый анализ хромовых руд на содержание Cr_2O_3 и SiO_2 физическим методом. Шёвегьярто** (Die Schnellanalyse zur Bestimmung des Cr_2O_3- und SiO_2-Gehaltes von Chromerzen auf physikalischem Wege. Sövegjarto H.), Radex Rundschau, 1957, № 4, 668—671 (нем.; рез. франц., англ.)

Метод основан на существовании функциональной зависимости (ФЗ) между уд. весом хромовых руд (ХР) и содержанием в них Cr_2O_3 и SiO_2, входящих в состав главных минералов ХР: хромита (уд. в. 4,5—4,8 *г/мл*) и серпентина (уд. в. 2,7—3,0 *г/мл*). Эта ФЗ была установлена на больших партиях албанских ХР, но является справедливой и для ряда турецких ХР и ХР Бельгийского Конго. Некоторые ХР, в частности некоторые советские ХР, требуют введения эмпирич. поправок коэф. Методика анализа заключается в однократном определении уд. веса образца соответствующей средней пробы данной партии ХР и в хим. определении содержания в ней SiO_2. Содержание Cr_2O_3 в ХР по этим данным определяют по графику, отображающему указанную ФЗ и построенному на основании многочисленных хим. анализов албанских ХР. Продолжительность одного определения составляет всего 5—10 мин., вместо нескольких часов, требующихся при чистохим. методах анализа средней пробы. Абс. ошибка определения ±0,54%. А. Горюнов

70596. **Связь между удельным весом и химическим составом хромовых руд. Тройер** (Beziehungen zwischen Wichte und chemischer Zusammensetzung von Chromerzen. Trojer F.), Radex Rundschau, 1957, № 4, 671—672 (нем.)

Существование функциональной зависимости между уд. весом и хим. составом хромовых руд (см. пред. реф.) выводится на основании следующих наблюдений. 1. Хим. состав кристаллов хромита (ХР) одного и того же месторождения (М) колеблется в узких пределах, тогда как хим. состав ХР разных М сильно отличается один от другого, благодаря чему ХР различных М имеют различные уд. веса. 2. Материнские породы различных хромомых М имеют различную степень автогидратации, а входящие в их состав гидратированные силикаты имеют весьма различную пористость. 3. Встречающийся в хромовых рудах магнезит понижает уд. вес руды и уменьшает процентное содержание в ней SiO_2. Кристаллы ХР разных М иногда имеют различный кристаллографич. объем, часто вполне характерный для данного М, который также влияет на уд. вес руды. Исходя из данных анализа не менее 10 фракций средней пробы руды данного М с последовательно изменяющимися уд. весами можно построить график, отображающий указанную функциональную зависимость между уд. весом и хим. составом руды в отношении, напр., процентного содержания в ней наиболее важных компонентов, таких как Cr_2O_3 и SiO_2. Такого рода график сильно облегчает и ускоряет определение хим. состава различных партий руды одного и того же М, не требуя проведения каждый раз дорогостоящих и длительных хим. анализов. Каждое М требует, конечно, построения своего графика. Ошибка получаемых результатов составляет ±1%. А. Горюнов

70597. **Спектральный анализ глин. Конопелько И. А., Ткачев Л. И., Раецкая Д. Я.**, Инж.-физ. ж., 1958, 1, № 2, 109—112

Высушенные, измельченные и прокаленные анализируемые пробы смешивают с угольным порошком, NaCl и CuO в соотношении 1 : 19 : 1 : 2 и помещают в канал угольного электрода. Спектры возбуждают в дуге переменного тока при 4 *а* и дуговом промежутке 2,5 *мм* и фотографируют на среднем спектрографе с 3-линзовым освещением щели с промежуточной диафрагмой 3,2 *мм*. Предварительный обжиг 10 сек. при определении Si, Fe и Ca и 5 сек. при определении Al и Mg; экспозиция 30 сек. Градуировочные графики строят в координатах ΔS, $\lg C$ по аналитич. линиям (в А): Si 2435,2 — Cu 2441,6, Al 3082,9 — Cu 2824,4, Fe 2994,5 — Cu 2997,4, Ca 3179,3 — Cu 3194,1, Mg 2852,1 — Cu 2824,4. Ошибка анализа: SiO_2 ±3,3%, Al_2O_3 ±9,1, Fe_2O_3 ±4,8%, CaO ±9,8% и MgO ±6,2. При анализе глин с предварительным переводом их в р-р получены отрицательные результаты. Г. Кибисов

70598. **Применение инфракрасной спектроскопии для определения минеральных компонентов в шлаках и огнеупорных системах. Пепперхофф** (Anwendung der Ultrarot-Spektroskopie auf die Bestimmung der Mineralbestandteile in Schlacken und feuerfesten Systemen. Pepperhoff Werner), Arch. Eisenhüttenwesen, 1958, 29, № 3, 153—158 (нем.)

Сняты спектры поглощения $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $CaOAl_2O_3 \cdot SiO_2$, $4CaO \cdot P_2O_5$, апатитов и других компонентов огнеупорных материалов и шлаков при 6—15 μ. Установлено, что спектры обнаруживают характерные участки избирательного поглощения, позволяющие использовать метод ИК-спектроскопии как дополнение к хим. и кристаллографич. методам анализа важ-

ных с точки зрения металлургич. практики соединений. В. Ш.

70599. **Применение метода электрографического анализа для идентификации главных легирующих элементов сталей. Медяну, Ману** (Aplicarea analizei electrografice la identificarea principalelor elemente de aliere în oțeluri. Medianu B., Manu V.), Rev. chim., 1958, 9, № 2, 103—105 (рум.)

Установлено, что с помощью электрографа можно отличить легированную соль от углеродистой и выявить природу легирующих элементов. При определенной плотности тока и продолжительности электрографирования на фильтровальной бумаге, пропитанной соответствующим электролитом (иногда и реактивом), получают электрограммы, на которых затем при помощи спец. реактивов проявляют искомый элемент. При открытии Ni фильтровальную бумагу пропитывают р-ром, содержащим 30 *мл* 2 н. CH_3COOH, 10 *мл* 1%-ного спирт. р-ра диметилглиоксима и 5—10 капель 2 н. CH_3COONa и производят электрографирование в течение 4—5 сек. при 7—8 *в* и плотности тока 1 *а/см²*. При наличии Ni на бумаге появляется розовато-красное пятно. При открытии Mo и Cr фильтровальную бумагу пропитывают только электролитом (30%-ный р-р $NaNO_3$) и электрографируют в течение 8—12 сек. при 8—10 *в* и плотности тока 1,5 *а/см²*. Часть полученной электрограммы (1 *см²*) обрабатывают р-ром, содержащим KSCN и $SnCl_2$; в присутствии MO р-р окрашивается в карминово-красный цвет. Если присутствует W, то при прибавлении к этому р-ру конц. HCl выделяется осадок H_2WO_4. Другую часть электрограммы обрабатывают 10—15 каплями насыщ. р-ра Na_2O_2. При этом Cr^{3+} окисляется до CrO_4^{2-}, другие катионы (Fe^{3+}, CO^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}) образуют труднорастворимые гидроокиси. Полученным р-ром смачивают фильтровальную бумагу, на которую затем наносят уксуснокислый р-р бензидина. При наличии Cr появляется синяя окраска. По интенсивности окраски можно судить о приблизительном содержании каждого из изученных элементов. Продолжительность одного определения при серийном анализе $\leqslant 1$ мин. Б. Маноле

70600. **Примеси в чугуне и их химическое определение. Вильмер** (Die hauptsächlichen Begleitelemente im Roheisen und ihre chemische Bestimmung. Willmer Theo-Kurt), Arch. Eisenhüttenwesen, 1958, 29, № 3, 159—164 (нем.)

Описана методика определения малых кол-в Al (фотометрически с помощью алюминона или эриохромцианина), Co (фотометрически с помощью нитрозо-R-соли или $K_3Fe(CN)_6$), Cr (фотометрически с помощью дифенилкарбазида), Cu (фотометрически с помощью дитиооксамида), Mo (фотометрически с помощью KSCN в присутствии $SnCl_2$,), Ni (фотометрически с помощью диметилглиоксима), Ti (фотометрически с помощью хромотроповой к-ты), V (потенциометрически), Sb (потенциометрически), Sn (йодометрически) и Pb (фотометрически с помощью дитизона). Ю. Б.

70601. **Спектральное определение марганца и кремния в ферросплавах. Козлова А. В., Корж П. Д.,** Сб. научн. тр. Магнитогорский горно-металлург. ин-т, 1958, вып. 16, 132—136

Разработан метод определения Mn и Si в ферросплавах различного состава по единым градуировочным графикам. 0,4 *г* графита, 0,05 *г* пробы и 0,05 *г* $CuCl_2$, тщательно растирают в течение 10 мин. в ступке и помещают в отверстие угольного электрода глубиной 2 *мм* и диам. 1,5 *мм* (толщина стенок 0,2 *мм*). Спектр возбуждают в разряде дуги переменного тока при 6*а* и дуговом промежутке 1,5 *мм*. Продолжительность экспозиции 20 сек. без предварительного обжига. Анализ производят на среднем спектрографе по линиям Mn 2939 — Cu 2824 A и Si 2881 — Cu 3036 A. Градуировочный график строят в координатах ΔS, $\lg C$. Влияние третьих элементов не обнаружено. Обязательным условием являются очень тонкое измельчение пробы (300 меш.) и введение Cu только в форме $CuCl_2$. Г. Кибисов

70602. **Определение алюминия, никеля, кобальта, меди и железа в сплаве альнико. Уилкинс, Хибс** (The determination of aluminum, nickel, cobalt, copper, and iron in alnico. Wilkins Donald H., Hibbs Louis E.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 4, 372—375 (англ.)

Описан метод определения Al, Ni, Co, Cu и Fe в сплаве альнико, состоящий в хроматографич. разделении указанных металлов в форме хлоридных комплексов и последующем их определении с помощью комплексона III (I). 1 *г* анализируемого сплава растворяют в царской водке, упаривают 2 раза до сиропообразного состояния (удаление HNO_3), прибавляют 5 *мл* конц. HCl, 50 *мл* воды и полученный р-р подвергают электролизу в течение $\sim$ 30 мин. при 0,5 *а* до полного осаждения Cu. Электрод с выделенной Cu промывают водой, помещают в стакан, содержащий 10 *мл* 20%-ного р-ра CH_3COONH_4, прибавляют воду до полного погружения в р-р слоя Cu и пропускают электрич. ток до растворения осажденной Cu. К полученному р-ру прибавляют избыток 0,01 *M* р-ра I, 4—5 капель р-ра 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (II) и избыток I оттитровывают 0,03 *M* р-ром Cu^{2+}. К этому р-ру, содержащему Al, Ni, Co и Fe, прибавляют 3 *мл* 30%-ной H_2O_2, упаривают до 4—5 *мл*, переносят с помощью 9 *M* HCl в колонку, наполненную смолой дауэкс-I $\times$ 4 в хлоридной форме (диам. 1, высота 35 *см*), и элюируют последовательно 9 *M* р-ром HCl (вымывают Al и Ni), 4 *M* р-ром HCl (вымывают Co), и 0,5 *M* р-ром HCl (вымывают Fe). Элюат, содержащий Al и Ni, упаривают до $\sim$ 10 *мл* и разбавляют водой до 250 *мл*; к 25 *мл* полученного р-ра прибавляют 10 *мл* буферного р-ра (pH 4,8) и избыток I, нагревают до кипения, прибавляют 4—5 капель р-ра II и избыток I оттитровывают 0,03 *M* р-ром Cu^{2+} до перехода желтой окраски в розовую (определяют сумму Al + Ni). Затем к этому же р-ру в горячем состоянии прибавляют 1 *г* NH_4F и выделившийся I оттитровывают 0,03 *M* р-ром Cu^{2+} (определяют Al). Кол-во Ni определяют по разности. Элюаты, содержащие Co и Fe, упаривают до $\sim$10 *мл* и разбавляют водой до 250 *мл*; к 25 *мл* каждого из полученных р-ров прибавляют 5—10 *мл* I, 10 *мл* буферного р-ра (pH 4,8) и избыток I оттитровывают 0,03 *M* р-ром Cu^{2+}. Описанные методы удобнее обычных классич. методов определения указанных элементов. А. Зозуля

70603. **Комбинированная методика определения Mo, Ni, Mn, Fe, Cr, Sn, V и N в титановых сплавах. Норуиц, Коделл** (Composite procedure for the determination of Mo, Ni, Mn, Fe, Cr, Sn, V and N in titanium alloys. Norwitz George, Codell Maurice), Metallurgia, 1958, 57, № 343, 261—267, 269—270 (англ.)

Предложена комбинированная методика для определения 8 элементов в Ti-сплавах. Согласно этой методике Mo определяют фотометрически с помощью роданида, гравиметрически или титриметрически после осаждения сульфидов, Ni — фотометрически или гравиметрически с помощью диметилглиоксима, Mn — перйодатным фотометрич. методом или титрованием арсенитом, Fe — фотометрически с помощью *o*-фенантролина или титрованием бихроматом, Cr — фотометрически с помощью дифенилкарбазида или титрованием сульфатом Fe (2+), Sn — йодометрически, V — титрованием сульфатом Fe (2+) с применением ди-

фенилбензидинсульфоната Na в качестве индикатора и N — титриметрически после дистилляции.

Резюме авторов

70604. **Спектральное определение кальция и циркония в висмуто-урановых сплавах. Смарт, Уэбб** (The spectrographic determination of calcium and zirconium in bismuth-uranium alloys. Smart R. C., Webb M. S. W. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1958, № C/R 2117, 8 pp., ill.) (англ.)

Для анализа готовят синтетич. эталоны из смеси U_3O_8 и Bi_2O_3 с конц-ией U 0,1% по отношению к Bi. Ca и Zr вводят в пределах 50—500 γ. Внутренним стандартом служит La (при конц-ии 1% в расчете на Bi), введенный в виде La_2O_3. Анализируемую пробу (1 *г*) растворяют в миним. кол-ве HNO_3 (1 : 1), р-р выпаривают досуха и остаток прокаливают при 600°. 90 *мг* полученной окиси смешивают в агатовой ступке с 10 *мг* смеси Bi_2O_3 и La_2O_3; (конц-ия La в добавляемой смеси равна 10% в расчете на Bi). 5 *мг* полученной смеси переносят на предварительно смоченную лаком плоскую торцевую поверхность Cu-электрода диам. 7 *мм* (лак можно заменить смолой, затвердевающей при нагреве) и прямо на электроде с помощью стеклянной палочки перемешивают с лаком. Приготовленные таким образом электроды сушат 30 мин. при 130°. Перед нанесением в-ва электроды на 10 сек. заливают HNO_3, промывают водой и сушат. Спектры возбуждают в импульсной дуге при силе тока 4 *а* и экспозиции 45 сек. Расстояние между электродами 4 *мм*; контрэлектрод — Cu-стержень диам. 7 *мм*, заточенный на плоскость. Спектры фотографируют через фильтр с пропусканием 100 и 50% на спектрографе большой дисперсии со щелью 0,015 *мм*. Градуировочные графики строят в координатах: ΔS, $\lg C$ с применением преобразований Зайделя. Аналитич. линии (в А): Ca 3933,7, Ca 3968,5 — La 3949,1, Zr 3438,2 — La 3453,2. Ошибка единичного определения при конц-ии 300 γ составляет 5% для Ca и 8,5% для Zr. Л. Капорский

70605. **Ионообменное разделение в анализе сплавов на основе висмута. Часть II. Тройные сплавы, содержащие уран и торий. Милнер, Нанн** (Ion exchange separation in the analysis of bismuth base alloys. Part II. Ternary alloys containing uranium and thorium. Milner G. W. C., Nunn J. H.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 5, 494—499 (англ.; рез. нем., франц.)

Р-р образца (500 *мг*) висмутового сплава, содержащего 0,1—10% U и Th, в 5 *M* HCl пропускают со скоростью 1 *мл/мин* через изготовленную из 50-*мл* бюретки ионообменную колонку, содержащую 8—9 *г* воздушно-сухого анионита деацидит FF в Cl^--форме и промывают несколько раз 5 *M* р-ром HCl. Bi и U задерживаются на колонке, а Th проходит в фильтрат. После мокрого сожжения смесью $HClO_4 + HNO_3$ органич. в-ва, увлеченного из колонки в фильтрат, Th определяют в фильтрате или титрованием 0,02 *M* р-ром (при конц-ии Th 5—10% или 1—5% соответственно) при pH 3 в присутствии пирокатехинового фиолетового в качестве индикатора, или фотометрически (при конц-иях Th 0,1—1%) измерением интенсивности окраски, образующейся при р-ции Th с тороном [1-(*о*-арсенофенилазо) -2- нафтол -3,6- дисульфоновая к-та] со светофильтром Илфорд № 605. U элюируют из колонки 0,2 *M* р-ром HCl и определяют в элюате после мокрого сожжения органич. в-ва и предварительного восстановления до U(4+) титрованием 0,02 н. р-ром $Ce(SO_4)_2$ с индикатором ферроином (при конц-ии U в сплаве 1—10%) или полярографически (при конц-ии U 0,1—1%) на фоне тартрата (120 *г/л* $NaHC_4H_4O_6$ + + 3 *г/л* NaCl). Получаемые результаты весьма удовлетворительны, но методика несколько длительна из-за необходимости удаления органич. в-ва, извлекаемого из анионита. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 11032. А. Г.

70606. **Спектральный анализ медномарганцевых лигатур. Коваленко В. Д.,** Заводск. лаборатория, 1958, 24, 455—457

Спектры возбуждают в разряде высоковольтной искры от генератора ИГ-2, работающего по сложной схеме при самоиндукции 0,01 *мгн*, емкости 0,01 μф, вспомогательном промежутке 3 *мм*, рабочем промежутке 2 *мм* и одном разряде за полупериод. Сила тока 2*а*, верхний электрод никелевый, с рабочей площадкой диам. 2 *мм*. Продолжительность обыскривания 1 мин., экспозиция 40 сек. Спектры регистрируют на среднем спектрографе. Градуировочные графики строят в координатах ΔS, $\lg C$. Аналитич. линий (в А): Mn 2892,3 — Ni 2994,4, Fe 2739,5 — Ni 2994,4. Определяемая конц-ия Mn 5—36%, 1—3,5%, сходимость результатов хим. и спектрального анализов хорошая. Описаны менее удачные опыты по возбуждению спектров в дуге переменного тока с Cu-электродом. Г. Кибисов

70607. **Полярографическое определение примесей в индии высокой чистоты. Поль, Бонзельс** (Die polarographische Bestimmung von Verunreinigungen in reinstem Indium. Pohl Franz A., Bonzels Willy), Z. analyt. Chem., 1958, 161, № 2, 108—114 (нем.)

Разработан метод определения Pb, Fe, Cd, Cu, Tl, Bi и Zn в индии высокой чистоты, основанный на предварительном концентрировании перечисленных элементов с применением изопропилового эфира (I) в качестве экстрагента и последующем полярографировании каждого из этих элементов. При определении Cu, Cd, Pb, Bi и Zn 5 *г* индия растворяют в 30 *мл* конц. HBr, добавляют еще 12 *мл* конц. HBr и 8 *мл* бидистил. воды и полученный р-р ($\geqslant$ 5 н. по HBr) экстрагируют в течение 6 час. с помощью 300 *мл* I. В слой I переходят In, Tl и Au, в водн. фазе полностью остаются Pb, Cd, Cu, Bi и Zn. К водн. фазе прибавляют 3 *мл* конц. $HClO_4$ и выпаривают досуха. Для определения Cu, Cd и Zn к полученному остатку прибавляют 0,2 *мл* (или 1,0 *мл*) 6 н. NH_4OH, переносят в полярографич. ячейку, пропускают H_2 и полярографируют. Потенциалы полуволны $E_{1/2}$ для Cu составляют — 0,49 *в*, для Cd — 0,82 *в* и для Zn — 1,49 *в*. Bi и Pb определяют из новой навески, которую обрабатывают, как описано выше, вплоть до получения сухого остатка перхлоратов. Затем к этому остатку прибавляют конц. H_2SO_4, снова выпаривают досуха, прибавляют 0,2 *мл* (или 1,0 *мл*) 0,5 *M* р-ра тартрата Na (pH 4,5) и полярографируют. В этом р-ре возможно также определение Cu. $E_{1/2}$ для Cu составляет — 0,33 *в*, для Bi — 0,58 *в* и для Pb — 0,78 *в*. При определении Tl и Fe 5 *г* индия растворяют в 30 *мл* перегнанной HCl, к полученному р-ру прибавляют 1 каплю р-ра H_2O_2, 15 *мл* перегнанной HCl, 5 *мл* бидистил. воды и экстрагируют (конц-ия HCl должна быть $\geqslant$ 6 н.) с помощью I 3 раза по 20 *мл* (встряхивают в течение 3 мин.). Fe и Tl полностью переходят в органич. слой, который дважды промывают порциями по 20 *мл* 6 н. HCl и выпаривают досуха. К остатку прибавляют 2 *мл* $HClO_4$ и снова выпаривают досуха, затем прибавляют 2 капли 6 н. H_2SO_4, 1 каплю 1%-ного р-ра $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, снова упаривают почти досуха, прибавляют 1 каплю свежеприготовленного 1%-ного р-ра метола, 1 *мл* 0,5 *M* аммиачного р-ра тартрата аммония и полярографируют (в атмосфере H_2). $E_{1/2}$ для Tl составляет — 0,35 *в*, для Fe — 1,40 *в*. Метод позволяет определять все перечисленные элементы при их содержании до 10^{-6}%. Ошибка определения $\leqslant$ 10%. А. Немодрук

70608. **Определение кобальта и кадмия в никеле высокой чистоты. Креймер С. Е., Тужилина**

Н. В., **Головина В. А., Тябина Р. А.,** Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 262—264

Описан метод определения Co в никеле высокой чистоты, основанный на отделении Co осаждением в форме $(C_{23}H_{24}O_2N_4)_2H_2[Co(SCN)_4]$ (I) с помощью диантипирилметана (II) в присутствии NH_4SCN. При определении Co 1—5 *г* анализируемого никеля растворяют в HNO_3 (3 : 2) с добавлением 20 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают до появления густых паров H_2SO_4. Остаток растворяют в 100—150 *мл* воды, прибавляют 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), 15 *мл* 20%-ного р-ра NH_4SCN и 25 *мл* 2%-ного р-ра II в 0,5 н. HCl и перемешивают в течение 1 часа. Выделяющийся осадок I вместе с продуктами взаимодействия II и NH_4SCN отфильтровывают, промывают 1%-ным р-ром NH_4SCN, вместе с фильтром нагревают со смесью HNO_3 и H_2SO_4 до полного разрушения органич. в-ва и выпаривают досуха. Образующиеся сернокислые соли растворяют в воде и аликвотную порцию полученного р-ра фотометрируют с нитрозо-R-солью (Щербов Д. П., Заводск. лаборатория, 1949, 15, 1399). Описанным методом определяют до 0,0001% Co. При определении Cd 10 *г* никеля растворяют в 80 *мл* HNO_3 (1 : 1), выпаривают досуха, прибавляют 50 *мл* конц. H_2SO_4 и снова выпаривают досуха. Остаток растворяют в 200 *мл* 1 н. H_2SO_4, прибавляют 2 *г* II, нагревают до полного растворения остатка, добавляют 40 *мл* горячего 10%-ного р-ра KBr (при содержании Cd > 0,002%) и выдерживают 8—10 час. Осадок отфильтровывают, промывают спец. р-ром (5 *г* I, 15 *г* KBr и 15 *мл* конц. H_2SO_4 в 1 *л* воды) и обрабатывают, как и при определении Co. В полученном р-ре Cd^{2+} определяют полярографически, в качестве фона применяют р-ры 1 н. NH_4Cl и 1 н. NH_4OH с добавлением Na_2SO_3 и столярного клея. Потенциал полуволны Cd^{2+} по отношению к насыщ. к. э. составляет — 0,8 *в*. При содержании Cd 0,0001—0,002% вместо р-ра KBr применяют KJ, образующий менее растворимые осадки. Кроме того, из полученного сернокислого р-ра, содержащего Cd^{2+}, отделяют Cu^{2+} осаждением с помощью $Na_2S_2O_3$ и в фильтрате вновь осаждают Cd^{2+}. Результаты определения Cd в синтетич. эталонах (0,0001—0,01% Cd) хорошо совпадают с данными дитизонового метода. А. Немодрук

70609. **Определение следов элементов. III. Определение следов элементов в цирконии и его соединениях. IV. Определение следов элементов в селене высокой чистоты. Кох** (Beiträge zur Spurenanalyse. III. Zur Spurenanalyse von Zirkonium und dessen Verbindungen. IV. Zur Spurenanalyse von Reinstselen. Koch O. G.), Mikrochim. acta, 1958, № 3, 347—352, 402—405 (нем.; рез. англ., франц.)

III. Разработан метод определения следов Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl, U, V и Zn в Zr и Zr-соединениях. 1 *г* циркония растворяют в 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) с добавлением (по каплям) разб. HF (1 : 1), нагревают до появления густых паров H_2SO_4 (для удаления HF), охлаждают, разбавляют водой, прибавляют 6 н. HCl и нагревают на водяной бане до полного растворения остатка. К полученному р-ру прибавляют 20 *мл* 25%-ного р-ра тартрата аммония (I), устанавливают pH на уровне 3,0, добавляют 2 *мл* 5%-ного р-ра пирролидиндитиокарбамината аммония (II) и 15 *мл* 0,01%-ного хлороформного р-ра дитизона (III), встряхивают, отделяют органич. слой (ОС), повторяют экстрагирование с применением новых порций II и III еще 2—3 раза, прибавляют 2 *мл* р-ра II и экстрагируют хлороформом (15 *мл*). Экстрагирование повторяют до зеленой окраски ОС. Затем к водн. слою (ВС) прибавляют 6 н. NH_4OH до pH 5,0, повторяют ту же обработку, что и при pH 3,0, далее прибавляют 15 *мл* р-ра I и экстрагируют таким же образом сначала при pH 7,0, а затем при pH 9,0. Все экстракты объединяют, отгоняют $CHCl_3$, прибавляют 0,1%-ный р-р $Be(NO_3)_2$ и 1%-ный р-р KNO_3 (спектрографич. буфер), выпаривают и озоляют. Остаток растворяют в царской водке (ЦВ) и спектрографируют. Чувствительность определения ~ 0,00001%; ошибка 5—15%.

IV. Для выделения следов Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Th, Mo, U, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Ga, Pb, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Tl, V и Bi из селена использованы 8-оксихинолин (IV) и III. 1 *г* селена растворяют в ЦВ, р-р выпаривают досуха, остаток растворяют в разб. HCl, к р-ру прибавляют 6 н. NH_4OH до pH 3,0, 10 *мл* 0,1%-ного р-ра IV в $CHCl_3$ и 10 *мл* 0,01%-ного р-ра III, встряхивают и отделяют ОС. Экстрагирование р-рами IV и III повторяют ~ 3 раза и после этого экстрагируют хлороформом (порциями по 20 *мл*) до зеленой окраски ОС. pH ВС устанавливают на уровне 5,0 и снова экстрагируют в том же порядке. Затем к ВС прибавляют 10 *мл* 25%-ного р-ра I (для предупреждения деления гидроокисей) и повторяют экстрагирование сначала при pH 7,0, а затем при pH 9,0. Экстракты объединяют, отгоняют $CHCl_3$, прибавляют р-ры $Be(NO_3)_2$ и KNO_3, озоляют при 350°, остаток растворяют в ЦВ и спектрографируют. Чувствительность определения ~ 0,00001%. Увеличением навески Se до 20 *г* чувствительность определения может быть повышена до 0,0000005%. Ошибка ~ 10%. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 43067. А. Немодрук

70610. **Анализ двуокиси марганца, в частности анализ окисла марганца, электролитически осажденного на графите. Кодзава, Восберг** (Analysis of manganese dioxide with special reference to electrodeposited oxide on graphite. Kozawa Akiya, Vosburgh W. C.), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 4, 235—237 (англ.)

Установлено, что результаты определения состава электролитически осажденной на графите двуокиси Mn (I) (РЖХим, 1955, 48581; 1957, 54050), приводящие к ф-ле $MnO_{1,9}$, являются ошибочными. Одной из причин этой ошибки является пористость графитовых электродов (ГЭ) и различие в т-ре стандартного р-ра $FeSO_4$, применяемого для промывания ГЭ. Метод определения доступного O путем растворения I (в течение 1—2 час.) в 10 *мл* 0,1 н. $FeSO_4$ и 1,8 *M* H_2SO_4 при ~ 25° дает удовлетворительные результаты в случае ГЭ, содержащих в порах р-ры NaCl (4 *M*), $(NH_4)_2SO_4$ (2 *M*) и Na_2SO_4 (1 *M*); при употреблении р-ра $FeSO_4$ с т-рой 80—90° результаты занижены, особенно в присутствии в порах ГЭ р-ра $(NH_4)_2SO_4$. При применении р-ра $FeSO_4$ с т-рой ~ 25° (ГЭ выдерживали 1 час в 1 *M* H_2SO_4) и потенциометрич. определении Mn состав I соответствует ф-ле $MnO_{1,955 \pm 0,005}$ (среднее из результатов 5 анализов) или $MnO_{1,947 \pm 0,005}$ (среднее из результатов 7 анализов). При определении состава I, электролитически осажденной на платине, состав осадка отвечает ф-ле $MnO_{1,976 \pm 0,002}$. Отмечено, что продолжительность растворения осадка MnO_2 в р-ре $FeSO_4$ с т-рой ~ 25° при перемешивании меньше, чем в горячем р-ре $FeSO_4$. При анализе различных проб I ~ 200 *мг* пробы растворяли в 25 *мл* р-ра, 0,25 *M* по $FeSO_4$ и 1,8 *M* по H_2SO_4, при ~ 25° и избыток $FeSO_4$ оттитровывали 0,2 *M* р-ром $KMnO_4$. Затем этот же р-р после установления pH 6—7 добавлением ~ 35 *г* твердого $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ или KOH и $Na_4P_2O_7$ и титровали потенциометрически 0,02 *M* р-ром $KMnO_4$. Содержание O составляло 16,06 ± 0,015%, общее содержание Mn 58,40 ± 0,07%. Присутствие H_2SO_4 и NH_4Cl на результаты потенциометрич. титрования Mn(2+) не влияет. Т. Леви

70611. **Спектральное определение примесей в вольфрамовой кислоте. Прохазкова, Яра** (Spektrographische Bestimmung der Verunreinigungen in

Wolframsäure. Procházková Věra, Jára Vladimír), Z. analyt. Chem., 1958, 161, № 4, 251—257 (нем.)

Описан метод, применимый для определения 0,001—0,01% Fe, Al, Mn и Mg, а также, в случае наличия, Co, Ni, Zn, Cd, Pb и Sn. 5 *г* пробы быстро прокаливают при 600°, прибавляют 2 *мл* 2%-ного р-ра $CuSO_4$ и смесь растворяют в 50 *мл* 4,6%-ного р-ра NaOH. Для осаждения H_2WO_4 р-р вливают в кипящую смесь 10 *мл* 20%-ного р-ра HCl и 1 *мл* CH_3COOH. К полученной суспензии прибавляют 8 *мл* 3%-ного спирт. р-ра оксихинолина, нагревают до 70° и добавляют 10 *мл* р-ра NaOH. При этом H_2WO_4 растворяется, а оксихинолинаты примесей и Cu выделяются в осадок. Осадок отфильтровывают и переносят в угольные электроды, сточенные на концах до диам. 40 *мм*. Нижний электрод имеет кольцевое отверстие глубиной и внутренним диам. 15 и внешним 30 *мм*. При приготовлении эталонов к 5 *г* перекристаллизованной WO_3 добавляют определенные кол-ва эталонных р-ров и смесь обрабатывают, как описано выше. Исходный эталонный р-р содержит по 50 γ/*мл* Fe, Al, Mn и Mg. Описан способ очистки и приготовления WO_3 для эталонов. Спектры возбуждают в разряде дуги переменного тока при 4*а* и фотографируют на среднем кварцевом спектрографе с 3-линзовым осветителем при ширине щели 0,03 *мм*. Межэлектродный промежуток 2 *мм*, предварительный обжиг 45 сек. экспозиция 15 сек. Аналитич. линии (в А): Fe 3020,64 — Cu 2961,1; Mn 2949,2 — Cu 2961,1; Al 3082,1 — Cu 2961,1; Mg 2776,6 — Cu 2618,3. Градуировочные графики строят в координатах ΔS, lg*C*. Относительная ошибка определения (в %): Fe 6, Mn 4, Al и Mg 12. Т. Гуревич

70612. **Спектральное определение следовых количеств элементов в золе синтетического волокна после их экстрагирования в форме комплексов с пирролидиндитиокарбаминатом и дитизоном. Кох, Дедиц** (Spectrographic trace analysis of textile fiber ash after pyrrolidinedithiocarbamate-dithizone extraction. Koch O. G., Dedic G. A.), Chemist-Analyst, 1957, 46, № 4, 88, 90—91 (англ.)

Разработан спектральный метод определения следовых кол-в Ag, As, Au, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl, U, V и Zn после предварительного отделения указанных элементов от основы, содержащей главным образом Zr и Ti. Для анализа озоляют 10 *г* анализируемого синтетич. волокна в Pt-тигле при 450° и полученную золу сплавляют с 5 ч. буры. Плав после охлаждения растворяют в HCl, р-р разбавляют водой и переносят в делительную воронку. Затем при pH 3 экстрагируют определяемые элементы хлороформом в форме комплексов с пирролидиндитиокарбаминатом и дитизоном. Экстрагирование повторяют 3—4 раза при pH 3, а затем по 1 разу при pH 5, 7 и 9. Экстракт выпаривают досуха, добавляют р-р $Be(NO_3)_2$, служащего внутренним стандартом, снова выпаривают и золу растворяют в нескольких каплях царской водки. Р-р выпаривают на водяной бане и растворяют в 0,04 *мл* 6 *M* HCl с добавлением воды. Для спектрального анализа наносят на нагретый графитовый электрод по 0,02 *мл* полученного р-ра и возбуждают спектры в разряде высоковольтной искры. Чувствительность анализа $1 \cdot 10^{-6}$%; ошибка ±10%. Описанная методика может быть применена также для определения следовых кол-в указанных элементов в алюминии, титане и цирконии. Б. Львов

См. также: Анализ неорганич. в-в: анализ природных материалов 69982; вод 71227, 71228. Определение содерж. тяжелой воды в нормальной воде 69983; трития 69984; водных р-ров H_2O_2 с помощью $KMnO_4$ 70172; NaCl в атмосферных осадках 70362; прибор для опред. Si, содерж. в ацетилене 70716; определение F в удобрениях 71398

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *А. А. Черкасский*

70613. **Микроопределение органических соединений. Херонис** (The micro identification of organic compounds. Cheronis Nicholas D.), Microchem. J., 1958, 2, № 1, 43—70 (англ.)

Обзор методов определения органич. соединений в растительных и животных тканях. Н. Ш.

70614. **Органическая полярография. Вавзонек** (Organic polarography. Wawzonek Stanley), Analyt. Chem., 1958, 30, № 4, Part 2, 661—674 (англ.)

Обзор. Библ. 489 назв.

70615. **Историческое развитие органического микроанализа. Стейермарк** (Historical developments in quantitative organic micro analysis. Steyermark Al), Microchem. J., 1958, 2, № 1, 21-42 (англ.)

Краткий обзор развития колич. органич. микроанализа. Описаны организация спец. лаборатории, инструкции по работе с микровесами и печь для сожжения, а также посуда и приборы для микроанализа. Библ. 105 назв. А. Ч.

70616. **Аналитическое применение перманганата серебра. VIII. Микро- и полумикроопределение углерода и водорода в органических веществах, содержащих фтор. Горачек, Кёрбль** (Analytické využití manganistanu stříbrného. VIII. Mikro- a semimikrostanovení uhlíku a vodíku organických látkách obsahujících fluor. Horáček Jiří, Körbl Jiří), Chem. listy, 1957, 51, № 11, 2132—2135 (чешск.)

Для определения С и Н в органич. в-вах, содержащих F, применен ранее описанный метод (РЖХим, 1956, 68777), использующий для улавливания F продукты распада $AgMnO_4$ (I). Колич. поглощение F было обеспечено введением в трубку для сожжения дополнительного слоя закиси-окиси свинца (II) на пемзе после слоя продуктов распада I. При таком наполнении сжигание в-ва и улавливание F происходят при 550°. Слой II получается при смешении промытой и высушенной при 105° продажной II с прокаленной пемзой (зерно 0,5—1 *мм*) в соотношении 3:1 и смачивании дистил. H_2O. Для микроопределения (навеска 3—4 *мг*) пользовались трубкой из стекла супремакс длиной 30 *см* и внешним диам. 10 *мм*, заполненной последовательно, начиная с конца, присоединенного к поглотительным аппаратам: Ag-ватой (2 *см*), II на пемзе (3,5 *см*), слоем прокаленного асбеста, продуктами распада I, прокаленного в течение 2 час. при 550° (4 *см*), и слоем асбеста. Скорость тока $O_2 \sim$ 6—8 *мл/мин*, расход O_2 для 1 анализа 150—160 *мл*. Для полумикроопределения (навеска 15—20 *мг*) длина трубки увеличена до 35 *см* и толщина слоев II до 5 *см* и продукта разложения I до 8 *см*, а скорость O_2 до 12—14 *мл/мин*. При анализе 5 в-в с содержанием F до 76 абс.% ошибка микроопределений С менее ±0,3%, Н от +0,02 до +0,28%; полумикроопределений С от −0,34 до +0,14%, Н от −0,12 до +0,24%. При полумикроанализе наполнение пригодно для 20—30 определений. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 49793. J. Vaněček

70617. **Метод количественного определения углерода и водорода в органических веществах, содержащих серу и галогены, с применением вакуума. Федосеев П. Н., Игнатенко Л. С.,** Изв. АН ТуркмССР, 1957, № 6, 84—89

Метод колич. определения С и Н в вакуумированной трубке применен к органич. в-вам, содержащим

S и галоген (Г) (РЖХим, 1958, 978). В-ва сжигают в присутствии CuO, Г и окислы серы поглощают металлич. Ag, нагретым до 750—800°. В трубку для сожжения вводят Ag-спираль (70—80 *мм*), слой проволокообразной CuO (130—140 *мм*), лодочку (Л) (120—140 *мм*) с Ag-стружками или Ag-ватой (8—10 *г*) и спираль (СП) из CuO, в которую вставлена спираль из Ag-проволоки. Оба конца трубки для сожжения и отвод снабжены зажимами; отвод соединен с вакуумом. Трубка обогревается тремя электрич. печами, нагретыми до 750—800°. Навеску в-ва 0,03—0,06 *г* помещают между Л и СП, закрывают зажимы и откачивают воздух через боковой отвод. Остаточное давл. 3—5 *мм* рт. ст. Закрыв зажим бокового отвода, быстро передвигают печь с Л на навеску. Трубку нагревают по всей длине 8—12 мин., после чего открывают зажимы на концах трубки и вытесняют продукты р-ции током O_2. Ошибка определения H ±0,15—0,20%, C ±0,15—0,30%. Предложен новый аппарат для поглощения H_2O и CO_2. Н. Безингер

70618. **Определение углерода и водорода в коксе, образующемся на катализаторах. Хиндин, Ли, Уэллер** (Carbon-hydrogen analysis of coke on catalysts. Hindin S. G., Lee J. K., Weller S. W.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 12, 1850—1852 (англ.)

Предложен способ определения C и H в коксованных катализаторах для крекинга, отличающийся в принципе от обычного способа. Катализатор нагревают в закрытой системе и кокс сжигают с известным ограниченным объемом O_2, взятым с небольшим избытком. H и C определяют, измеряя давление паров в реакционной зоне после сожжения образца и фракционированного замораживания образовавшихся H_2O и CO_2 при —78 и —123°. При анализе катализатора, содержащего Pt, его предварительно обрабатывают H_2 для превращения окислов Pt в металл, и в последующем вносят поправку на кол-во O_2, использованного в процессе сожжения, для превращения металла в окись. Результаты анализа не зависят от присутствия H_2O в катализаторе, и миллиграммовые кол-ва H определяются более точно, чем способом взвешивания образующейся H_2O. C определяется с такой же точностью, как при обычном методе. Приведена схема прибора для анализа. Б. Шемякин

70619. **Ультрамикрометоды анализа органических соединений. Часть I. Определение азота. Белчер, Уэст, Вильямс** (Submicro-methods for the analysis of organic compounds. Part I. The determination of nitrogen. Belcher R., West T. S., Williams M.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4323—4328 (англ.)

Метод основан на разложении в-ва конц. H_2SO_4 и титровании образовавшегося NH_3 р-ром NaClO. Навеску ~ 50 γ, взятую на ультрамикровесах (РЖХим, 1956, 58519), минерализуют нагреванием в запаянной трубке из боросиликатного стекла с 10 *μл* конц. H_2SO_4 в течение 30 мин. при 420—430°. По охлаждении трубку центрифугируют 5 мин., вскрывают и помещают на 5 мин. в сушильный шкаф при 90° для удаления SO_2. К содержимому трубки после ополаскивания 1 *мл* воды прибавляют 1 каплю 2%-ного р-ра $HgSO_4$ и пускают мешалку. Быстро вводят 2 н. р-р NaOH до первого появления белой мути, затем продолжают вводить щелочь более медленно, пока мешалка и капиллярный конец бюретки не станут неразличимыми в желтовато-белом осадке. Когда в колл. осадке появится кристаллич. в-во, щелочь продолжают прибавлять малыми порциями. Как только муть исчезнет, прибавление щелочи прекращают, не допуская ее избытка; немедленно прибавляют 5%-ный р-р $NaHCO_3$ (1 капля) и 30%-ный р-р KI (2 капли) для того, чтобы твердое в-во не адсорбировало щелочь и не стало нерастворимым, и перемешивают до растворения осадка. При тщательном перемешивании вливают из шприцевой бюретки известное кол-во (~150% от теоретического) 0,04 н. р-ра NaClO. Окисление NH_3 заканчивается через 5 мин. Затем прибавляют 1 каплю 30%-ного р-ра KI, подкисляют 1 каплей 4 н. H_2SO_4 и титруют 0,04 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ при освещении лампой дневного света до исчезновения желтой окраски. Заканчивают титрование, прибавляя сухой йоден. Необходимы контрольные опыты. 1 *μл* 0,04 н. р-ра NaOCl соответствует 0,1868 γ N. Титр р-ра NaOCl устанавливают по $(NH_4)_2SO_4$. Стандартное отклонение 0,2%, абс. ошибка определения < 0,2% N. Д. Васкевич

70620. **Определение серы в органических соединениях. Аличино** (The determination of sulfur in organic compounds. Alcino Joseph F.), Microchem. J., 1958, 2, № 1, 83—90 (англ.)

Предложен вариант окислительного метода Шенигера определения S (РЖХим, 1958, 60693). Фильтровальную бумагу с навеской твердого в-ва (1—100 *мг*) сворачивают и вместе с полоской бумаги для зажигания помещают в Pt-спираль, укрепленную в пробке колбы для определения йодных чисел (емк. 300—500 *мл*). В колбу наливают 10 *мл* H_2O, 0,5 *мл* 6%-ной H_2O_2 и несколько секунд пропускают O_2 из баллона. Поджигают полоску бумаги и колбу быстро закрывают пробкой. Р-р после сожжения упаривают до 5 *мл*, разбавляют спиртом, доводят конц-ию спирта до 80% и титруют ионы SO_4^{2-} р-ром $BaCl_2$ или $Ba(ClO_4)_2$ в присутствии 1—2 капель 0,2%-ного водн. р-ра индикатора торина (I) (2-(2-окси-3,6-дисульфо-1-нафтилазо)-бензарсоновая к-та) до вишнево-красного окрашивания. Титр р-ра соли Ba устанавливают с таким же кол-вом I. Точность определения 0,1%. При титровании в присутствии I при низких pH устраняются помехи со стороны P и F. В. Лукьяница

70621. **Элементарный анализ в производственной лаборатории. II. Определение серы. Хинцше** (Elementaranalyse im Industrielaboratorium. II. Bestimmung von Schwefel. Hintzsche Erich), Chem. Technik, 1957, 9, № 12, 721—724 (нем.)

Для сожжения навески в токе O_2 использована аппаратура (РЖХим, 1958, 35944), снабженная печами для нагрева до 800 и 1250°. При содержании S > 1% анализ проводят аналогично определению галоидов; продолжительность сожжения 5 мин. Для определения следов S навеску в-ва 100—500 *мг* или 1—2 *мл* жидкости помещают в закрытую с одного конца кварцевую трубку (наружный диам. 8 и 12 *мм*, длина соответственно 40 и 100 *мм*), смешивают с кварцевым порошком, засыпают им же, закрывают трубку рыхлым слоем кварцевой ваты и помещают в трубку для сожжения. Сожжение длится <10 мин. при скорости O_2 25 *л/час*. S и галоид определяются одновременно. Для полного выделения S из неорганич. в-в к навеске добавляют смесь CuO + кварцевая мука + трикальцийфосфат (4 : 2 : 1). Продолжительность разложения 8—9 мин. при 1250° и скорости O_2 15 *л/час*. Окислы S поглощают 5%-ным р-ром H_2O_2 в 5%-ном спирте и образующуюся H_2SO_4 определяют ацидиметрически, нефелометрически или фотометрически. Метод применен для анализа бурого угля, антрацита, кокса, сажи, активированного угля, металлоорганич. соединений, растительных материалов, извести, стекла, цемента, минералов, руд и др. Приведен обзор методов определения S. Библ. 83 назв. Часть I см. РЖХим, 1958, 35944. Д. Васкевич

70622. **Определение углеводородов нормального строения в парафинах методом адсорбционного анализа. Старобинец Г. Л., Большова Т. А.,** Ж. аналит. химии, 1958, 13, № 2, 235—241 (рез. англ.)

Изучена адсорбция на $CO(NH_2)_2$ фракций бензольных р-ров нормальных углеводородов, выделенных из

товарных парафинов, и показано, что изотермы адсорбции имеют горизонтальные участки, соответствующие предельной адсорбции, и описываются ур-нием Ленгмюра $C/\Gamma = C/\Gamma_\infty + 1/k\Gamma_\infty$, где C — равновесная конц-ия, Γ — адсорбция, *г* на 1 *г* $CO(NH_2)_2$, Γ_∞ — предельная адсорбция, k — константа. Значение коэф. адсорбции и Γ_∞ зависят от мол. веса фракции. Изотермы очищ. парафинов заканчиваются четко выраженными горизонтальными участками, в то время как изотермы товарных образцов (при тех же добавках $CO(NH_2)_2$, $\leqslant$ 12 *г/г* парафина) заканчиваются линейными участками, наклонными к оси абсцис, что свидетельствует о наличии двух процессов — адсорбции нормальных углеводородов и адсорбции изоуглеводородов. Ордината, получаемая экстраполяцией конечного наклонного участка к нулевому содержанию $CO(NH_2)_2$, характеризует содержание нормальных углеводородов в изучаемом парафине. Для построения изотерм адсорбции в бутылки с пришлифованными пробками вводят 60 *мл* бензольного р-ра изучаемого продукта и 1,2 *г* $CO(NH_2)_2$; к употребляющемуся в качестве р-рителя C_6H_6 добавляют 2% CH_3OH; $CO(NH_2)_2$ просеивают через сито № 25. Бутылки взбалтывают на трясучке 5 час., отстаивают 2 часа и определяют конц-ию парафина в равновесном р-ре путем испарения 10 *мл* р-ра. Т. Леви

70623. **Определение малых количеств четыреххлористого углерода по реакции Фудзивара.** **Б е р к, С а у т е р н** (The determination of small amounts of carbon tetrachloride by the Fujiwara reaction. B u r k e T. E., S o u t h e r n H. K.), Analyst, 1958, **83**, № 986, 316 (англ.)

Определение CCl_4 (I) в воздухе основано на цветной р-ции с пиридином (II) и NaOH. Р-ция не специфична для I, но в найденных оптимальных условиях, обеспечивающих гомогенность реакционной смеси, увеличивается ее чувствительность к I. К 10 *мл* сухого II, содержащего 0,1—1 *мг* I, прибавляют в пробирке 0,4 *мл* 0,1 н. р-ра NaOH, тщательно смешивают и неплотно закрывают пробкой. Нагревают пробирку на кипящей водяной бане 15 мин., прибавляют 5 *мл* воды, охлаждают и фотометрируют с зеленым светофильтром. В описанных условиях чувствительность этой р-ции с $CCl_2{=}CHCl$ и $CHCl_2CHCl_2$ меньше, а с $CHCl_3$ больше, чем с I. М. Бузланова

70624. **Разделение и анализ смесей хлорпроизводных метана хроматермографическим методом.** **В я х и р е в Д. А., Р е ш е т н и к о в а Л. Е.**, Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 5, 802—805

На хроматермографич. установке, отличающейся от ранее описанных (РЖХим, 1953, 2903, 5100, 1954, 32207) применением автоматич. записи, разделены смеси CCl_4 (I), $CHCl_3$ (II), CH_2Cl_2 (III) и CH_3Cl (IV). Газ-носитель — N_2. Смесь жидких компонентов испаряют путем нагревания; кол-во IV измеряют в бюретке. Испытаны в качестве сорбентов силикагели и активные угли нескольких марок. При применении угля и необработанного силикагеля наблюдается частичное разложение I и II с выделением HCl и Cl_2. Силикагель, обработанный р-ром KOH, обеспечивает удовлетворительное разделение: IV, I + III и II. При применении кизельгура, пропитанного вазелиновым маслом, достигается разделение всех компонентов. Относительная ошибка определения < 4%. Продолжительность анализа 20—40 мин. Б. Апваер

70625. **Метод качественного определения спиртов при помощи цветной реакции с пятивалентным ванадием. Комплексное соединение с оксином.** **К у д о, А о к и** (K u d o I c h i r o, A o k i I c h i r o), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 12, 791—792 (японск.)

Комплексную соль ванадия и оксина $VO(OH)(C_9H_6NO)_2$ (при 110° $V_2O_3(C_9H_6NO)_4$) растворяют в смеси лед. уксусной к-ты и ксилола (5 : 1). К 1 *мл* этого реактива с конц-ией 10^{-4} *f* прибавляют 0,1 *мл* исследуемого р-ра. Появление красного окрашивания свидетельствует о присутствии спиртов. Для исследования разб. р-ра или для капельного анализа используют реактив с конц-ией 10^{-3} *f*. Многоатомные спирты дают менее интенсивные окраски. Ли Мен-юн

70626. **Новый метод микроопределения метоксильной группы.** **Ф у к у д а** (F u k u d a M i n o r u), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 8, 934—935 (японск.)

В-во, содержащее метоксильную группу, разлагают с помощью спец. реактива (I); образующийся CH_3J сжигают и улавливают J_2 на Ag-сетке. 3 *мг* в-ва нагревают с 2 *мл* I, пары CH_3J сжигают в токе воздуха в трубке, содержащей Pt-сетку (катализатор окисления) и нагретую до 450° Ag-сетку. Содержание метоксильной группы вычисляют по ф-ле $A = a \cdot 0{,}2424 \cdot 100/b$, где A — содержание OCH_3 в %, a — вес J_2, уловленного Ag-сеткой, b — навеска. Для приготовления I кипятят 30 мин. смесь 25 *г* HJ (уд. вес 1,7), 15 *г* фенола, 0,1 *г* красного P и 1 *г* пропионовой к-ты в колбе, соединенной с обратным холодильником, и отбирают верхний слой р-ра. Ли Мен-юн

70627. **Применение способа Цейзеля к определению окиси этилена в ее производных.** **Э т ь е н н** (Le procédé de Zeisel appliqué au dosage de l'oxyde d'éthylène dans ses dérivés. E t i e n n e H.), Ind. chim. belge, 1957, **22**, № 10, 1175—1191 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Исследована и доказана возможность применения метода Цейзеля, модифицированного Морганом (Morgan P. W., Industr. and Engng Chem. Analyt. Ed., 1946, 18, 500), для колич. определения продуктов, связанных генетически с окисью этилена (гликоли, полигликоли, их простые и сложные эфиры). Исследуемое в-во нагревают с HJ и образующиеся газы пропускают в токе CO_2 через 0,2 н. спирт. р-р $AgNO_3$ (I), а затем через р-р Br_2 в CH_3COOH (II), насыщенный KBr. Поглощенный в I C_2H_5J определяют по результатам титрования избытка Ag^+ р-ром NH_4SCN, а C_2H_4, поглощенный р-ром Br_2, определяют йодометрически. Для увеличения точности анализа рекомендуется применять вместо 57%-ной HJ более разб. (6,5 *мл* 57%-ной HJ + 2 *мл* H_2O) или содержащую Mg^{2+} (8,5 *мл* 57%-ной HJ + + 0,2 *г* MgO). Первый вариант пригоден для в-в, не содержащих групп $-OCH_3$ и $-OC_2H_5$, а также ароматич. остатков, а второй универсален. Для поглощения C_2H_4 можно также употреблять р-р JCl в лед. II, причем в обоих случаях II должна иметь т. пл. > 16° и быть индифферентной по отношению к CrO_3. Метод Фибэка (Vieböck и др., Ber., 1930, **63**, 2818, 3207) оказался непригодным для анализа указанных производных окиси этилена. Р-ция неспецифична, так как она аналогично проходит с глицерином, полиглицеролами, пропандиолом-1,2, дихлорэтаном, тиогликолями и др. Н. Туркевич

70628. **Количественное определение альдегидов жирного ряда в виде гидроксамовых кислот методом хроматографии на бумаге.** **И д з у м и, Я м а д а** (I z u m i G a k u, Y a m a d a Y u t a k a), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 12, 1525—1527 (японск.)

Метод хроматографии на бумаге использован для анализа смеси капронового и пеларгонового альдегидов после их превращения в гидроксамовые к-ты. К исследуемому в-ву, содержащему альдегид и к-ту (в сумме 30 *мг/мл*), растворенному в 5 *мл* спирта, прибавляют 5 *мл* спирт. р-ра, содержащего 360 *мг* бензолсульфонилгидроксиламина, 5 *мл* 1,5 н. р-ра NaOH в спир-

те, кипятят 5 мин. в колбе с обратным холодильником, прибавляют 1,2 н. р-р H_2SO_4 в спирте до нейтр. р-ции, доводят спиртом до объема 50 *мл*. Через 1 час наносят р-р на бумагу, проявляют хроматограмму смесью бензол-изоамиловый спирт (1 : 1), экстрагируют пятна 0,003%-ным спирт. р-ром $FeCl_3$ и фотометрируют полученные экстракты. Ли Мен-юн

70629. **Органическая микрокристаллоскопия. Часть III. Семикарбазоны как производные, используемые для идентификации альдегидов и кетонов.** Данбар, Аланд (Organic chemical microscopy. Part III. Semicarbazones as qualitative organic derivatives of aldehydes and ketones. Dunbar Ralph E., Aaland Arnold E.), Microchem. J., 1958, **2**, № 1, 113—127 (англ.)

Для идентификации альдегидов (А) и кетонов (К) предложен дополнительный метод заключающийся в определении формы кристаллов семикарбазонов (С). Это особенно важно в тех случаях, когда т-ры плавления С определяемых в-в близки. С получали по методу, подробно описанному ранее (Shriner R. L., Fuson R. C. The systematic identification of organic compounds. New-York, 1956). К 1 *мл* водн. или спирт. р-ра исследуемого в-ва прибавляют р-р 1,0 *г* солянокислого семикарбазида и 1,5 *г* CH_3COONa в 10 *мл* воды. После нагревания и быстрого охлаждения выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из воды, этанола, CCl_4 или пиридина. Кристаллы помещают на предметное стекло, накрывают покровным стеклом и фотографируют при увеличении 25 × или 85 ×. Исследованы производные 15 А и 12 К. Установлено, что форма кристаллов может зависеть от среды при перекристаллизации, напр. С фурфурола кристаллизуется из воды в виде пластинок, а из этанола — в виде игл. Для получения правильных результатов необходимо точно соблюдать единообразие и последовательность в выполнении всех операций. Метод может быть применен для идентификации смесей двух компонентов, напр. ацетофенона и бензофенона. При исследовании бифункциональных соединений рекомендуется сначала получать бифункциональные, а затем монофункциональные производные и определять в обоих случаях форму образующихся кристаллов. Четкой зависимости между формой кристаллов и строением молекулы не установлено; напр., С формальдегида — аморфный осадок, ацетальдегида — кристаллы, масляный А и его гомологи дают призмы и пластинки различной формы. В ряду непредельных А преобладают кристаллы в виде пластинок. В ряду К ацетон образует иглы, остальные исследованные К — пластинки. В ряду ароматич. А бензальдегид и ванилин дают пластинки, а салициловый и *м*-нитробенальдегид — иглы. Приведены 32 микрофотографии С различных А, К и их смесей. Библ. 62 назв. Часть I см. РЖХим, 1958, 57229. Д. Васкевич

70630. **Применение спектрофотометрического анализа в исследовании полинепредельных кислот.** Цулукидзе Л. А., Балахадзе А. А., Сакартвелос политекникури институти. Шромеби, Тр. Груз. политехн. ин-т, 1957, № 6 (54), 54—65 (рез. груз.)

Метод основан на различии полос УФ-поглощения разных непредельных в-в. Максимумы поглощения (МП): в-ва с изолированными двойными связями (ДС) 200—210 *мμ*, в-ва с одной сопряженной системой ДС (СДС) 234 *мμ*, с двумя 268 *мμ*. 0,1 *г* томатного масла вносят при 180° в 11 *г* 11%-ного р-ра едкой щелочи в х. ч. глицерине и выдерживают при этой т-ре 45 мин., часто встряхивая. После охлаждения 0,1 *г* р-ра изомеризованного масла (ИМ) растворяют в абс. спирте и снимают спектр поглощения при 225—330 *мμ*. МП линолевой к-ты (I) — при 234 *мμ*, линолевой к-ты (II) — при 234 и 268 *мμ*. Содержание II в образце в % (a) вычисляют по ф-ле: $a = 2{,}057\ K$, где K — коэф. поглощения (КП) при 268 *мμ* (КП стандартного р-ра II 48,6). Содержание I в % (b) вычисляют по ф-ле: $b = 1{,}065\ K' - 1{,}284\ K'' - 0{,}08\ K'''$, где K' — КП к-т с 2 и 3 СДС при 234 *мμ*, K'' — КП к-т с 3 СДС при 268 *мμ*, K''' — КП к-т с 4 СДС (при исследовании растительных масел принимают, $K''' = 0$). Определено содержание I (48,3—53,3%) и II (2,49—2,58%) в разных сортах грузинского томатного масла. Спектрофотометрич. метод более чувствителен, чем хим. методы анализа, более точен при содержании непредельных к-т < 5%, но пригоден только для группового анализа, но не для определения индивидуальных в-в. В. Лукьяница

70631. **Совместное определение диэтилового эфира моноэтилмалоновой кислоты и диэтилового эфира диэтилмалоновой кислоты в техническом диэтиловом эфире диэтилмалоновой кислоты.** Беллен, Сенковская (Oznaczanie estru dwuetylowego kwasu jednoetylomalonowego i estru dwuetylowego kwasu dwuetylomalonowego obok siebie w technicznym dwuetylomalonianie dwuetylowym. Bellen Z., Sękowska B.), Chem. anal., 1957, **2**, № 1, 35—43 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработан метод определения диэтиловых эфиров малоновой (I), моноэтилмалоновой (II) и диэтилмалоновой к-ты (III) в технич. III. Проводят 3 определения из отдельных навесок исследуемого в-ва: 1) объемное определение содержания I при помощи 5-минутного нагревания с 25%-ным водн. р-ром KOH и последующего титрования избытка KOH, 2) весовое определение суммы I и II при помощи осаждения калиевых солей в среде *н*-бутанола и 3) объемное определение общего содержания эфиров при помощи 4-часового нагревания пробы с избытком спирто-водного р-ра KOH. Приведены ф-лы и графики для вычисления результатов анализа. Точность метода ±2%. J. Młodecka

70632. **Определение триэтилентетрамина.** Гёрёг, Бек (On the determination of triethylenetetramine. Görög S., Beck M. T.), Acta phys. et chem. Szeged, 1957, 3, № 1—4, 91—94 (англ.)

Для определения триэтилентетрамина (I) предложены спектрофотометрич. метод и метод колориметрич. титрования, основанные на образовании синего комплекса (1 : 1) I с Cu(2+). При 590 *мμ* закон Бера выполняется при конц-ии I $\leqslant 6 \cdot 10^{-3}$ *M* и конц-ии $CuSO_4$ $5 \cdot 10^{-3}$ *M*. При колориметрич. титровании I р-ром $CuSO_4$ поглощение возрастает до точки эквивалентности, а затем остается постоянным. Р-р I вводят в кювету, разбавляют до 100 *мл* и титруют 0,01 *M* р-ром $CuSO_4$, измеряя поглощение в фотометре Пульфриха с фильтром S-57 и вводят при расчетах поправку на разбавление р-ра. Погрешность колориметрич. титрования 2—3%, миним. определяемая конц-ия I $5 \cdot 10^{-4}$ *M*. Спектрофотометрич. метод использован для контроля изменения конц-ии I в процессе разложения H_2O_2, в котором I применяется в качестве катализатора, в форме комплекса с Fe(3+). I можно также определять перманганатометрически. < 5 *мл* 0,005 *M* р-ра I смешивают с 20 *мл* 4 н. H_2SO_4 и 20 *мл* 0,2 н. р-ра $KMnO_4$, через 12 час. прибавляют KJ и титруют 0,2 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. 1 моль I взаимодействует с 35 ± 1 *экв* $KMnO_4$. Этот метод также использован для исследования каталитич. процесса разложения H_2O_2 и контроля изменения конц-ии I при этом процессе. Т. Леви

70633. **Определение γ-гексахлорциклогексана с помощью радиоактивного хлора.** Хираока, Гэнсирёку когё, Nucl. Engng, 1957, 3, № 12, 24—28 (японск.)

Путем изотопного обмена получен γ-гексахлорциклогексан, содержащий Cl^{36} (I). Через 5 *мл* 0,5 *M* р-ра HCl^{36} пропускают стабильный изотоп Cl_2. Полученный Cl_2^{36} пропускают через 15 *мл* бензола при освещении солнечным светом и получают ~ 2 *г* I.

Для его очистки прибавляют 1,5-кратное кол-во CH_3OH, оставляют на 2 часа, затем отделяют α-изомер, фильтрат выпаривают до получения 35%-ного р-ра, прибавляют чистый γ-гексахлорциклогексан (II) и перекристаллизовывают 2 раза; т. пл. 112,8—113,0°. Для анализа берут навеску в-ва, содержащую ~ 250 *мг* II, прибавляют точное кол-во I, растворяют в ацетоне, выпаривают, добавляют 5 *мл* CH_3OH и отделяют α-изомер; после перекристаллизации начальная т. пл. 112,8—113,1°, конечная т. пл. 113,1—113,4°, что соответствует содержанию 99,9%. Измеряют активность на мишени в виде порошка. Точность анализа 0,3—0,5% при содержании II 10—15% и 1,5—1,8% при содержании II 50%. Кол-во II (x) определяют по ф-ле $x = y(C_0 \cdot C/C + 1)$, где y — кол-во добавленного I, C_0 — уд. активность I, C — уд. активность I + II. Ли Мен-юн

70634. Йодометрическое определение фенола в присутствии и в отсутствие восстанавливающих веществ. Шулек, Бургер (Beiträge zur jodometrischen Bestimmung von Phenol auch in Gegenwart von reduzierenden Stoffen. Schulek E., Burger K.), Z. analyt. Chem., 1958, **161**, № 3, 184—191 (нем.)

Метод основан на исчерпывающем бромировании фенола (I) большим избытком брома, окисляющим присутствующие восстановители, и на йодометрич. определении четвертого, подвижного атома Br, замещающего атом H в гидроксильной группе. Навеску анализируемого в-ва, содержащую 2—10 *мг* I, растворяют в ~ 50 *мл* воды, если нужно, нейтрализуют по метиловому красному и прибавляют бромную воду до появления красновато-коричневого окрашивания жидкости. Через 20 мин. прибавляют 20%-ный р-р Na_2SO_3 до перехода окраски р-ра в желтую, остаток Br_2 связывают, добавляя 5 *мл* 5%-ного р-ра I, взбалтывают, сейчас же прибавляют 0,5 *г* KJ, 5 *мл* 20%-ной HCl и через 15—20 мин. титруют 0,1 н. или 0,01 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. При недостаточном избытке Br_2 и сокращении продолжительности р-ций бромирования I и выделения J_2 из KJ получают пониженные результаты. В противоположность ранее опубликованным данным (Riemschneider R., Chimie et industrie, 1951, **66**, 806), авторы отмечают независимость точности анализа от т-ры в интервале 12—22°. При pH 3—6,8 бромирование I протекает количественно. Присутствие значительно превосходящих кол-в сульфитов (0,20 *г*) или сульфидов (0,10 *г*) не мешает определению 2—5 *мг* I. Относительная погрешность определения 2,5—61,0 *мг* I ±0,5%. Н. Полянский

70635. Цветные реакции фенолов с ксантгидролом. Яворский Н. П., Ж. аналит. химии, 1958, **13**, № 2, 255—256 (рез. англ.)

При взаимодействии ксантгидрола (I) с фенолами (II) в спирт. р-ре развивается устойчивая окраска, не исчезающая в течение нескольких дней. К 2—3 *мг* II прибавляют 0,5 *мл* 5%-ного р-ра I в C_2H_5OH, смесь слегка нагревают для растворения II, прибавляют 2 капли HCl и кипятят несколько секунд. Приведены окраски для 17 II и чувствительность р-ции (ЧР) для 13 II. Наиболее чувствительны р-ции с пирогаллолом, *о*- и *м*-крезолами и α-нафтолом (ЧР соответственно 2,5, 4,5 и 5 γ/*мл*). ЧР возрастает с понижением pH р-ра. Р-цию с I дают также замещ. II, содержащие алкильную, метоксильную и сложноэфирную группы. Производные II, содержащие кислотные и основные группы, галоиды и нитрогруппы, описанной р-ции не дают. Т. Леви

70636. Солюбилизационная хроматография. I. Фенолы и спирты. Шерма, Риман III (Solubilization chromatography. I. Phenols and alcohols. Sherma Joseph, Rieman Wm., III), Analyt. chim. acta, 1958, **18**, № 3, 214—220 (англ.)

Сущность метода заключается в адсорбции мало растворимых в воде фенолов и высших спиртов на активном ионите и последующем постепенном элюировании их водн. р-рами CH_3COOH с последовательно увеличивающейся конц-ией. На катионите дауэкс-50 и анионите дауэкс-1 достигнуто разделение смеси пирокатехина, фенола, *о*-крезола и *о*-нитрофенола и смеси 6 алифатич. спиртов (C_5—C_9). Набивка колонны и введение пробы описаны ранее (РЖХим, 1957, 71288). Пробу ≤ 0,2 *ммоля* растворяли в 1 *мл* ≥ 50%-ного р-ра CH_3COOH (I) и элюировали со скоростью 0,4—0,5 *см/мин* 1 *М* р-ром I, повышая затем ее конц-ию. Автоматически отбирали фракции по 6 *мл* и определяли содержание спиртов в них путем окисления 5 *мл* 0,02 *М* р-ра $Na_2Cr_2O_7$ в конц. H_2SO_4 и спектрофотометрич. определения Cr^{3+}. Изучена зависимость режима элюирования от степени поперечной связанности смолы, скорости элюирования и конц-ии элюента. Бензиловый спирт, циклогексанол и *о*-хлорфенол в смеси с другими фенолами не разделяются. Б. Колоколов

70637. Хроматография ароматических изомеров. VII. Разделение некоторых моно- и дикарбоновых кислот. Франц (Chromatografie aromatických isomerů VII. Dělení některých mono- a dikarbonových kyselin. Franc Jaroslav), Chem. listy, 1957, **51**, № 11, 2041—2047 (чешск.)

Некоторые моно- и дикарбоновые к-ты бензольного ряда (фталевая (I), изофталевая (II), терефталевая (III) *n*-толуиловая (IV), бензойная (V) хроматографически разделены на бумаге ватман № 4 с применением двух смесей р-рителей: *н*-бутиловый спирт (VI)-C_2H_5OH-пиридин (VII)-вода (VIII) (3 : 1 : 1 : 1) и VI-VII-VIII (3 : 1 : 1). Введение VII улучшает разделение. Отдельные к-ты открывали после хроматографирования обрызгиванием 1%-ным р-ром 2,6-дихлорфенолиндофенола (розовые пятна на синем фоне); приведены значения *Rf*, найденные и вычисленные по величинам дипольных моментов. Разделение перечисленных к-т значительно улучшается при хроматографировании их нитропроизводных. Смесь к-т нитруют в пробирке обычно смесью конц. H_2SO_4-дымящаяся HNO_3 (2 : 1) при нагревании до 80° в течение 15 мин., смесь охлаждают, разбавляют VII' и VII, хроматографируют на бумаге с помощью смеси VI-VII-VIII (5 : 3 : 3) или изоамиловый спирт-C_2H_5OH-VII-VIII (1 : 1 : 1 : 1) и открывают после восстановления $SnCl_2$ реактивом Эрлиха. Приведены найденные и вычисленные значения R_f нитропроизводных. 3-нитро- и 4-нитро-I, *м*-нитро-V и 3,5-динитро-V идентифицировали сравнением со стандартными в-вами, а остальные в-ва определяли графич. расчетом на основании соотношения между значением дипольного момента и хроматографич. поведением (РЖХим, 1956, 6544). III можно количественно определить в присутствии II, но в отсутствие I, после нитрования — фотометрированием проявленных хроматограмм на фотометре Пульфриха с насадкой Цейсса (фильтр К 6—49) и сравнением с калибровочной кривой, построенной по стандартным в-вам. Таким же способом определяется диметилтерефталат в присутствии диметилизофталата после омыления и нитрования. Описанный хроматографич. метод использован для исследования процессов нитрования перечисленных выше к-т и идентификации образующихся нитросоединений. Часть VI см. РЖХим, 1958, 11058. J. Vaněček

70638. Изучение специфичности реакции Гёпфнера. Селективная реакция для веществ с *о*-дифенольной функцией. Диас-Бласко, Ди-Менса, Пиццорно (Estudio de la especificidad de la reacción de Hoepfner. Una reacción selectiva para sustancias con función *o*-difenólica. Diaz Blasco R., Di Menza

A., Pizzorno L. N.), An. Direcc. nac. quím., 1956, 9, № 18, 49—52 (исп.; рез. англ.)

Р-ция Гёпфнера (Hoepfner H., Chemiker Ztg, 1932, **56**, 991) не специфична для хлорогеновой к-ты (**I**) и дает положительные результаты также с другими *о*-дифенолами (протокатеховая к-та (**II**), протокатеховый альдегид, пирокатехин (**III**), апоморфин (**IV**), адреналин (**V**), гематеин, гематоксилин, ализарин). Предложена более простая модификация этого метода. К 5 *мл* исследуемого р-ра прибавляют 1 *мл* 10%-ного р-ра KNO_2 и 1 *мл* 10%-ной CH_3COOH (**VI**), взбалтывают 15 мин. и прибавляют 1 *мл* 30%-ного р-ра NaOH. Появляется стойкое в течение нескольких часов красное окрашивание. Моно- или диэфиры *о*-дифенолов предварительно подвергают гидролизу. 0,01—0,02 *г* в-ва нагревают горелкой Бунзена в пробирке с 3—4 каплями H_3PO_4 до появления желтоватого, красно-фиолетового или бурого окрашивания; затем прибавляют 5 *мл* воды и реактив Гёпфнера (без **VI**). Этим способом открываются ванилин, этилванилин, гваякол, тиокол, пиперонал, бруцин, наркотин, дуотал, хлоргидрат папаверина и в-ва, при ангидризации которых образуются 2 группы OH в *о*-положении (кодеин, дионин, дикодид, хлоргидрат морфина). Чувствительность р-ции для **I** $1:3\cdot10^5$, **II** $1:5\cdot10^5$, **III** $1:2\cdot10^6$, **IV** $1:2\cdot10^{-5}$, **V** $1:6\cdot10^5$. Р-ция Севилла и ди Менца (Sevilla J., Di Menzã A., Rev. Asoc. bioquím. argent., 1947, **53**, 17) менее специфична для *о*-дифенолов. Н. Туркевич

70639. **Изучение реакции сульфирования. XLVIII. Количественное определение изомерных хлорбензолсульфокислот. Спрысков А. А., Качурин О. И.,** Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 97—99

Метод основан на превращении хлорбензолсульфокислот (ХБС) в соответствующие N-метиланилинсульфокислоты и обычном определении смеси последних посредством бромирования и измерения кол-ва отщепившейся H_2SO_4. ХБС любым известным способом выделяют в виде Na-солей и переводят в хлорангидриды (ХА), которые очищают перегонкой в вакууме (при 1—2 *мм* рт. ст.). Около 0,4 *г* смеси ХА омыляют в пробирке кипячением (5—7 мин.) с 0,5 *мл* C_5H_5N (**I**) и 2—4 каплями H_2O, прибавляют 20—25 *мг* Cu_2Cl_2, 2 *мл* 40%-ного р-ра CH_3NH_2 (**II**), пробирку запаивают и 17 час. нагревают при 190—200°. Охлажд. смесь переносят в колбу, прибавляют 1 *г* Na_2CO_3 и кипятят для удаления избытка **I** и **II**. Р-р сильно упаривают, прибавляют 45 *мл* конц. HCl и разбавляют водой до 100 *мл*. К 50 *мл* полученного р-ра в колбе с притертой пробкой прибавляют 25 *мл* 0,3 н. р-ра бромидбромата (**III**), оставляют на 1,5 часа при 20—25° и 1 час при 50°, охлаждают, прибавляют 20 *мл* 0,1 н. р-ра хлоргидрата гидразина (**IV**) и избыток **IV** титруют 0,1 н. р-ром **III** при 80° (индикатор 0,1%-ный р-р тропеолина 00). Параллельно проводят глухой опыт с 5 *мл* 0,3 н. р-ра **III**, 20 *мл* конц. HCl и 50 *мл* H_2O. По кол-ву израсходованного брома определяют сумму изомерных сульфокислот. Оттитрованную жидкость нейтрализуют (по тропеолину) аммиаком, масло извлекают эфиром, вытяжку 2—3 раза промывают H_2O (твердые в-ва фильтруют и 3—4 раза промывают H_2O). Промывные воды соединяют с основным р-ром и весовым методом определяют H_2SO_4, кол-во которой соответствует суммарному содержанию орто- и пара-изомеров. Содержание мета-изомера вычисляют по разности. Содержание пара-изомера определяют методом термич. анализа (РЖХим, 1958, 46729). Ошибка определения каждого изомера $< 1{,}5\%$ от их суммы. Сообщение XLVII см. РЖХим, 1958, 60837. В. Лукьяница

70640. **Хроматография изотиоцианатов на бумаге. Сообщение I. Разделение и индентификация некоторых изотиоцианатов в виде соединений с 2,4-динитрофенилгидразином (тиосемикарбазидов). Фишел, Модряну, Карпов** (Cromatografia pe hîrtie a isotiocaianaţilor. Nota I. Separarea şi identificarea unor isotiocianaţi sub formă de combinaţiuni cu 2.4-dinitrofenilhidrazina (Tiosemicarbazide). Fişel Simon, Modreanu Florin, Carpov Adrian), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR Fil. Iaşi. Chim., 1956 (1957), **7**, № 2, 19—23 (рум.; рез. русск., франц.)

Разработан метод хроматографич. разделения и определения аллил-, фенил-, *о*-, *м*- и *п*-толил-, α- и β-нафтилизоцианатов, основанный на использовании окрашенных тиосемикарбазидов (**I**), образующихся при 10—15-минутном кипячении спирт. р-ров изоцианатов с разб. р-ром 2,4-динитрофенилгидразина. **I** разделяют и открывают методом распределительной хроматографии на бумаге, применяя в качестве проявителя смесь C_2H_5OH-пиридин-H_2O (4 : 0,5 : 5,5). Приведены значения R_f для указанных **I**, полученные при применении различных приемов распределительной хроматографии на бумаге: в восходящем потоке, радиальной хроматографии и по методу Матиаса (РЖХимБх, 1955, 10536). Я. Матлис

70641. **Анализ смесей тетралина с декалином методом газовой хроматографии. Кастильони** (Gaschromatographische Analyse von Tetralin-Decalinmischungen. Castiglioni Angelo), Z. analyt. Chem., 1958, **161**, № 3, 191—192 (нем.)

Хроматографирование смесей декалина (**I**) с тетралином (**II**) выполняют в колонке длиной 2 *м* и диам. 6 *мм*, изготовленной из нержавеющей стали и заполненной целитом C22, пропитанным додецилфталатом (25% по весу). Поддерживая т-ру колонки ~ 176°, вводят 0,03—0,04 *мл* анализируемого в-ва и используют в качестве носителя H_2, который пропускают со скоростью 8 *л/час*. Выходящий газ анализируют с помощью ячейки для измерения теплопроводности. Хроматограмма имеет четкие максимумы, расположенные в последовательности: *транс*-**I**, *цис*-**I**, **II**. Указанные компоненты смеси определены количественно методом графич. интегрирования. При содержании **I** и **II** в искусств. смеси 47,86 и 52,14% найдено соответственно 48,48 и 51,52%. В составе **I** найдено 47,36% *транс*- и 52,64% *цис*-изомера. Продолжительность анализа 15 мин. Н. Полянский

70642. **Щелочное расщепление производных оксифенилбензо-γ-пирона. Применение для микрохимического анализа. Нёй** (Die Alkalispaltung der Hydroxyphenyl-benzo-γ-pyron-Derivate als mikrochemische Arbeitsmethode. Neu Richard), Mikrochim. acta, 1958, № 2, 266—276 (нем.; рез. англ., франц.)

Сплавление производных оксифенилбензо-γ-пирона (**I**) со щелочью использовано для идентификации их микроколичеств (20—40 γ). Исследуемый **I** хроматографируют на бумаге, обрабатывают хроматограмму NH_3, в УФ-свете фиксируют положение пятен отдельных **I**, определяют R_f, экстрагируют **I**, сплавляют со щелочью и хроматографически идентифицируют образующиеся фенолы (**II**) и оксибензойные к-ты (**III**). Пятна **I** экстрагируют метанолом, р-ры концентрируют до объема одной капли, вводят в трубку из стекла супремакс длиной 5—6 *см*, диам. 2—3 *мм* на слой твердого KOH толщиной 0,5 *см* и сплавляют в медном блоке при 250° до получения бесцветного плава. Плав растворяют в 2—3 каплях воды, р-р подкисляют 25%-ной HCl и экстрагируют **II** и **III** эфиром (5 × 1 *мл*). Эфирный экстракт (ЭЭ) обрабатывают 1 н. р-ром $NaHCO_3$ (3 × 1 *мл*) и из подкисленного водн. слоя экстрагируют **III** эфиром. Оба ЭЭ выпаривают досуха, остатки растворяют в нескольких каплях метанола и хроматографируют р-ры на бумаге (хроматографировать можно также первый ЭЭ, не разделяя **II**

и III) с помощью смесей бутанол-лед. CH_3COOH-H_2O (6 : 1 : 2) (открытие III), лед. CH_3COOH-2 н. HCl (70 : 30) (открытие III), C_2H_5OH-2 н. NH_4OH (9 : 1) (открытие II и III) или 20%-ного водн. р-ра KCl (открытие II и III). Хроматограммы опрыскивают либо 0,3%-ным р-ром диазоль черного К (стойкая двойная соль диазосоединения из амина *n*-нитроанилин → 2,5-диметоксианилин с $ZnCl_2$) в 50%-ном спирте или 2 н. р-ре CH_3COONa, либо 0,3%-ным р-ром нитразоля CF (нитрозамин из *n*-нитроанилина) в 2 н. р-ре CH_3COONa или буферном р-ре с pH 9,4. Приведены значения R_f и окраски пятен для резорцина, флороглюцина и некоторых окси-, диокси-, триокси- и оксиметоксибензойных к-т. Метод использован для идентификации природных производных флавона.

70643. Количественное определение флавонолов в присутствии их 3-глюкозидов. 1. Определение кверцетина в присутствии рутозида. Константинеску, Оцеляну (Studiul dozării flavonolilor alături de 3-glicozizii lor I. Dozarea quercetolului în prezenţa rutozidului. Constantinescu D. Gr., Oţeleanu Rodica), Studii si cercetări chem., 1957, **5**, № 3, 395—407 (рум.; рез. русск., франц.)

Изучены свойства комплексов $SbCl_3$ — рутозид (**I**) и $SbCl_3$ — кверцетин (II). Кривые поглощения этих комплексов в видимом свете различны. На этом основании разработан фотометрич. способ определения **II** в присутствии I. Для определения свободного **II** 0,1 *г* **I** растворяют при 60° в 100 *мл* CH_3OH. К 2 *мл* полученного р-ра прибавляют 1 *мл* реактива (р-р 0,4 *г* крист. $SbCl_3$ и 2 *мл* CH_3COOH в 98 *мл* CH_3OH), перемешивают, добавляют CH_3OH до 10 *мл*. Определяют экстинцию на фотометре Пульфриха со светофильтром S47 и содержание К с помощью тарировочной кривой. Для определения I его подвергают гидролизу с помощью HCl (1 : 100) при кипячении на водяной бане и определяют затем описанным способом кол-во образовавшегося при гидролизе II, связанного в I в виде глюкозида. Метод обеспечивает точное определение $\geqslant$ 0,05% **II** в рутине. Я. Матлис

70644. Полярографическое определение этилмеркурхлорида в гранозане. Малюгина Н. И., Креснякова З. В., Ж. аналит. химии, 1958, **13**, № 2, 250—252 (рез. англ.)

Исследовано восстановление этилмеркурхлорида (C_6H_5HgCl) (I) на капельном Hg-электроде. Установлена возможность колич. полярографич. определения **I**, а также смеси I с $HgCl_2$. Предложена методика определения содержания I в гранозане (смесь I с тальком), из которого его предварительно извлекают спиртом. 3 *г* гранозана и 25—30 *мл* C_2H_5OH нагревают 10 мин. в колбе с обратным холодильником на водяной бане и фильтруют. Фильтрат разбавляют C_2H_5OH, 2 *мл* р-ра и 3 *мл* 3 н. HCl помещают в электролизер, 30 мин. продувают водород и полярографируют при чувствительности гальванометра 1/50. Для I $E_{1/2} = -0{,}4$ *в*. Конц-ию I находят по градуировочной прямой. Ю. Лянде

70645. Анализ высокомолекулярных кремнийорганических соединений методом инфракрасной спектроскопии. Крешков А. П., Михайленко Ю. Я., Кириченко Э. А., Ж. аналит. химии, 1958, **13**, № 1, 127—133 (рез. англ.)

На спектрофотометре ИКС-11 сняты ИК-спектры для полимеров, полученных путем взаимодействия продуктов начальной конденсации глицерина и фталевого ангидрида, а также анилина и формальдегида с тетраэтоксисиланом, триметилхлорсиланом и диметилдихлорсиланом. В-ва исследовались в виде пленок на пластинках из NaCl или KCl или в виде таблеток из смеси KBr и исследуемого в-ва. Установлено, что полоса поглощения при 1050—1040 $см^{-1}$ соответствует связи Si—O, а полоса поглощения при 3333 $см^{-1}$ может служить для качеств. и колич. определения OH-группы в высокомолекулярных кремнийорганич. соединениях, не содержащих связи N—H. Б. Колоколов

70646. Анализ кремнийорганических соединений на содержание хлора. Сявцилло С. В., Шемятенкова В. Т., Нешумова А. М., Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 3, 287—289

Анализируемое в-во подвергают гидролизу и определяют Cl^- объемным методом. В качестве гидролизующих реактивов (ГР) для разных алкил- и арилхлорсиланов были применены: вода, этанол (**I**), смесь **I** с водой (1 : 1), 0,1 н. р-р KOH, 10%-ный р-р NH_4OH, смесь эфира с лед. водой (1 : 1). Ампулу с 0,1—0,15 *г* в-ва раздавливают в закрытой колбе с 20—30 *мл* ГР и через 5—10 мин. определяют Cl^- методом нейтр-ции или меркуриметрии. Перед меркуриметрич. титрованием жидкость нейтрализуют 0,5 н. HNO_3 по фенолфталеину, вводят еще 2—3 *мл* к-ты, 1—2 капли 0,01%-ного спирт. р-ра метиленового голубого, 10 капель 2%-ного спирт. р-ра дифенилкарбазона и титруют 0,1 н. р-ром $Hg(NO_3)_2$ до перехода голубой окраски в темно-синюю или фиолетовую. Наилучшие результаты получены при использовании водн. I (1 : 1). Точность определения ±0,3%. При анализе в-в, содержащих H, меркуриметрич. титрованию должно предшествовать удаление H, восстанавливающего Hg^{2+}. С этой целью анализируемый р-р в спирто-водн. ГР кипятят 1—2 мин. с избытком щелочи, а затем нейтрализуют и подкисляют 0,5 н. р-ром HNO_3. Для определения общего содержания Cl использован метод отщепления галогена р-ром металлич. Na в жидком NH_3. По окончании р-ции аммиак улетучивается; к сухому остатку для связывания непрореагировавшего Na прибавляют 20—25 *мл* **I**, нейтрализуют и подкисляют р-р 0,5 н. р-ром HNO_3, а затем определяют Cl^- меркуриметрич. или аргентометрич. титрованием. Н. Г. Полянский

70647. Качественное микроопределение органических соединений фосфора. Уэлш, Уэст (Qualitative microdetermination of organic phosphorus compounds. Welch Clark M., West Philip W.), Analyt. chem., 1957, **29**, № 6, 874—877 (англ.)

Предложены 3 варианта метода, основанного на минерализации органич. соединения и колориметрич. определения PO_4^{3-}; вариант А наиболее универсален, В — наиболее чувствителен, С — наиболее удобен для к-т и легко гидролизующихся производных к-т (алкильных и арильных эфиров, галоидных ацилов и ангидридов к-т). Вариант А. Помещают 1 каплю 96%-ной H_2SO_4 на дно пробирки и вносят 0,01—0,50 *мл* р-ра в-ва в CCl_4 или ~ 0,02 *г* силикагеля, содержащего в-во. Отгоняют р-ритель, нагревают еще 30 сек. или до исчезновения угля, охлаждают и прибавляют 3 капли карбонатно-формиатного р-ра (для проб, растворенных в CCl_4, этот р-р содержит 21% безводн. Na_2CO_3 и 4,1% HCOONa, для проб на силикагеле 14% Na_2CO_3 и 27,5% HCOONa) и 2 капли р-ра *о*-дианизидинмолибдата (**I**) (2,5 *г* $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в 15 *мл* H_2O, прибавляют 5 *мл* конц. HCl и р-р 0,125 *г* *о*-дианизидина в 2 *мл* лед. CH_3COOH, фильтруют). Красно-коричневый осадок или муть указывает на присутствие фосфорорганич. соединений. Открываемый минимум 0,3—0,5 γ PO_4^{3-}. Соединения, в которых P связан только с O и S-атомами, разлагаются легко, и их летучесть мало влияет на чувствительность пробы (ЧП). Соединения, содержащие связь P—C (зарин, диэтилэтилфосфонат), менее реакционноспособны и их летучесть влияет на ЧП. Вариант В. Минерализацию проводят как в варианте А, затем прибавляют 3 капли свежеприготовленного р-ра, содержащего 17% безводн. Na_2CO_3, 0,85% $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 2,3% CH_3COOH, и, после перемешивания, 1 каплю 3%-ного р-ра $Na_2MoO_4 \cdot$

$\cdot 2H_2O$. Синяя окраска появляется через 1 мин. ЧП для трибутилфосфата, O,O,S-триэтилфосфодитионата и фенилфосфоновой к-ты в 4 раза больше, чем при варианте А. Вариант С. К-ты и их легко гидролизующиеся производные превращаются в щел. р-ре пербората Na (II) в летучие соли, легко разлагающиеся до фосфата Na при сильном нагревании с избытком II. На дно пробирки помещают 1 каплю 1%-ного р-ра II и 1—20 капель р-ра пробы в летучем р-рителе (H_2O, изопропиловый спирт, CCl_4), р-ритель отгоняют в течение 45 сек., белый осадок сильно нагревают 30 сек., по охлаждении прибавляют 2 капли I и идентифицируют Р, как при варианте А. Окраска появляется через 30 сек. Открываемый минимум от 0,5 γ (зарин) до 200 γ (трибутилфосфат). Д. Васкевич

70648. **Определение алкоголятов в безводной натронной целлюлозе. Гейгер, Нобс** (Alkoholatbestimmung in wasserfreier Natroncellulose. Geiger Ernst, Nobs Horst), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 4, 550—554 (нем.)

Для определения содержания алкоголята целлюлозы (АЦ) и продукта присоединения NaOH к целлюлозе (ПП) в безводн. натронной целлюлозе (НЦ) использован метод, основанный на том, что при действии CH_3COOH АЦ реагирует без образования H_2O, а ПП образует эквивалентное кол-во H_2O, которую определяют по способу Фишера. Содержание АЦ вычисляют по разности между общим содержанием щелочи и кол-вом ПП. Определение содержания целлюлозы (Ц). К навеске НЦ $\sim$ 0,7 *г* (*в*) прибавляют 20 *мл* воды, 50 *мл* 1 н. р-ра $K_2Cr_2O_7$ (*а*), 50 *мл* конц. H_2SO_4 и кипятят 5 мин. После охлаждения разбавляют до $\sim$ 800 *мл*, прибавляют ферроин и титруют 1 н. р-ром $FeSO_4$ (*c*); $m = (a - cf)$ 0,675/*b* (*f* — поправочный коэф. р-ра $FeSO_4$, *m* — содержание α-целлюлозы в %). Определение общего содержания NaOH. К 1,5 *г* высушенной НЦ (*d*) прибавляют 200 *мл* горячей воды, 5 капель р-ра метилового оранжевого и титруют 1 н. HCl до перехода окраски в красную, затем добавляют еще 5 *мл* 1 н. HCl (общее кол-во HCl — *e*), кипятят 5 мин., охлаждают и титруют 1 н. р-ром NaOH (*g*); $n = (e - g) \cdot 4/d$ (*n* — кол-во NaOH в %). Определение ПП и АЦ. Безводн. НЦ встряхивают 6 час. с избытком CH_3COOH и 60 *мл* безводн. CH_3OH и титруют аликвотную часть р-ра реактивом Фишера. Содержание АЦ вычисляют по разности между общим содержанием щелочи и кол-вом ПП. Метод использован для исследования р-ции между Ц и NaOH и строения НЦ. М. Пасманик

70649. **Определение анионных и неионных поверхностных веществ в водном растворе. Такаяма** (Takayama Yuzi), Kōгё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 7, 872—874 (японск.)

Изучена применимость методов Зонненберга и Стивенсона для определения анионного (I) и неионного (II) поверхностных в-в при совместном присутствии. Установлено, что Na-соли сернокислых эфиров определяются методом Зонненберга в присутствии $\leqslant$ 30-кратного кол-ва II. При применении метода Стивенсона предложено предварительно отделять I путем осаждения Ва-солью. К 0,03—0,3 *мг* смеси I и II прибавляют 10 *мл* H_2O и 2 капли 10%-ного р-ра $BaCl_2$, выдерживают 5 мин. при 50°, центрифугируют 10 мин. (3500 об/мин) и отбирают верхний слой р-ра. К части оставшейся в пробирке добавляют 5 *мл* теплой воды и вновь центрифугируют. Такую обработку повторяют 4 раза, доводят объем р-ра до 25 *мл* и далее поступают, как обычно при определении по методу Стивенсона. Ли Мен-юн

70650. **Анализ поверхностноактивных веществ методом инфракрасной спектрофотометрии. Гатино** (Analyse spectrophotométrique des surfactifs dans l'infra-rouge et l'ultra-violet. Gatineau, m-me), Rev. franç. corps gras, 1958, **5**, № 5, 254—264 (франц.) Обзор. Библ. 14 назв.

70651. **О компонентах гуминовых кислот почвы. Часть I. Хроматография гуминовых кислот. Хаяси, Нагаи** (On the components of soil humic acids. Part I. The chromatography of humic acids. Hayashi Tsunetomo, Nagai Takeo), J. Fac. Agric. Tottori Univ., 1955, **2**, № 2, 55—72 (англ.)

Выделены гуминовые к-ты (I) типа А и В из коричневой, серой и черной I, из I, растворимой в NaF, из I, полученной растворением в 2%-ном р-ре NaOH остатка после извлечения I р-ром NaF. Некоторые из этих к-т выделены из болотного торфа, гумуса почвы из вулканич. пепла и черной почвы. Разделение производили р-ром NaOH с помощью круговой или обычной хроматографии на бумаге и проявляли в УФ-свете. I могут быть идентифицированы по флуоресценции и расположению зон адсорбции. Для выделенных компонент измеряли коэф. экстинкции и исследовали хроматографич. свойства и сходство в строении I типа А и В. Ю. Лянде

70652 П. **Получение реагента, обнаруживающего присутствие ацетона или ацетоуксусной кислоты. Синохара Каменосуке.** Японск. пат. 9000, 9.12.55

Из солей нитропруссида (I), солей низших алифатич. аминов и едкой щелочи или щел. солей слабых к-т получают реагент, позволяющий определять до 0,005% ацетона (II) и до 0,01% ацетоуксусной к-ты (III). К 0,2 *г* смеси 10 *г* Na-соли I, 45 *г* $CH_3NH_2 \cdot HCl$ и 45 *г* Na_2CO_3 или 10 *г* Na-соли I с 65 *г* $N(C_2H_5OH)_3 \cdot HCl$ и 25 *г* NaOH добавляют 2 капли испытуемого р-ра; при наличии в нем II или III через 1 час появляется красное окрашивание. Н. Швецов

См. также: Анализ органич. в-в: разделение трифенилметановых красителей 71728; аминов 27020Бх; липидов 27026Бх. Определение: трифенилметановых красителей 70732; ртути в обработанных растениях 71837; рутина 71841; эфирного масла 71878; дисульфидов в лигроинах 72002; парафинов в битумах 72009; жиров 72081—72083; аскорбиновой к-ты 72275; 27039Бх; фибриногена в крови 27013Бх; белка 27015Бх; дипиколиновой к-ты 27019Бх; крахмала 27024Бх; общего холестерина 27030Бх; эпинефрина 27033Бх; кальция в крови 27043Бх; меди и железа в крови 27060Бх. Анализ: лекарственных препаратов 71754, 71755, 71758, 71759, 71761; пестицидов 71826; тяжелых масел 71952; вин 72215; сброженных жидкостей 72216; зерна 72249; молочных продуктов 72296, 72348; аминокислот 27018Бх; биологич. образцов 27046, 27047; мочи 27034; 27062Бх, 27063Бх, 27065Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ
ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

70653. Устройство лабораторий для изучения радиоизотопов. Саито (Saito Kazuo), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 12, 806—815 (японск.)

70654. Стандарты на порошки, применяемые в лабораторных исследованиях. Ито, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 7, 457—460 (японск.)

Предложены 6 классов порошков и методы их получения для лабор. исследования, отличающихся по дисперсности и хим. составу. Ли Мен-юн

70655. Установка для исследования парамагнитного электронного резонанса в кристаллах и жидкостях. Альбольд, Эльшнер, Венцель (Eine Apparatur zur Untersuchung der paramagnetischen Elektronenresonanz in Kristallen und Flüssigkeiten. Albold E., Elschner B., Wenzel P.), Exptl. Techn. Phys., 1957, 5, № 6, 254—261 (нем.)

Описана установка мостового типа для исследования парамагнитного электронного резонанса. Тщательное выполнение Т-образных полостей для деления ВЧ-энергии и применение фазочувствительного детектора с постоянной времени 8 сек. позволили получить отношение сигнал : шум, равное 10, и чувствительность 10^{-6} *г* дифенилпикрилгидразила. Из резюме авторов

70656. Некоторые характеристики улучшенного образца бета-спектрометра (типа спектрометра «промежуточного изображения» в железном кожухе). Вегстедт (Some characteristics of an improved version of the iron-jacketed intermediate-image beta-ray spectrometer. Wegstedt Lars), Sci. Tools, 1957, 4, № 2, 20—27 (англ.; рез. нем., франц.)

Описана схема устройства и характеристики улучшенного образца β-спектрометра Зигбана — Слетиса типа LKB 3024B; исследовано влияние некоторых параметров установки на ее работу. Г. Радзиевский

70657. Возбуждение спектров низковольтным импульсным разрядом в вакууме. Педос Ф. З., Свентицкий Н. С., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 3, 407—409

Приведена схема генератора низковольтного импульсного разряда для возбуждения спектра металлич. электродов в вакууме. Применение раздельного питания позволило подводить к межэлектродному промежутку лишь минимально необходимую мощность высоковольтной составляющей для инициирования разряда батареи конденсаторов (1—30 тыс. *μф*), заряженной до напряжения 200—300 *в*. На примере спектров Cu показано увеличение интенсивностей линий ионов в спектре в вакууме по сравнению со спектром в воздухе. В некоторых случаях наблюдены исчезновения отдельных линий нейтр. атомов Cu. Изменение параметров разрядного контура позволяет в широких пределах варьировать условия возбуждения, что дает возможность использовать, в частности, обычные аналитич. пары при концентрационном анализе. В. Дианов-Клоков

70658. Система растяжения шкалы ординат модели 21, расширяющая чувствительность инфракрасных измерений. Котс, Анакреон (Model 21 ordinate scale expansion system extends IR measurement sensitivity. Coates Vincent J., Anacreon Robert), Perkin-Elmer Instrum., News Sci. and Ind. 1958, 9, № 2, 1, 10—12 (англ.)

Для облегчения обнаружения слабых полос поглощения применена система растяжения шкалы ординат в двулучевом ИК-спектрофотометре Перкина — Эльмера модели 21, основанная на изменении цены деления на регистрирующем самописце. Для достижения этого непосредственная механич. связь пера самописца с гребневидной диафрагмой заменена на электрическую. Положение этой диафрагмы регистрируется по э. д. с. прецизионного потенциометра, движок которого связан с осью поворота диафрагмы. Этот потенциометр является, в свою очередь, частью самобалансирующего моста, причем сервосистема, уравновешивающая мост вращением 2-го потенциометра, служит также для перемещения пера. Переключая величину сопротивления в 3-м плече моста, устанавливают желательное значение растяжения шкалы. Предусмотрено также устройство для выбора начала отсчета, что позволяет вывести на ленту самописца любой участок шкалы поглощений спектрофотометра. При создании расширением щелей достаточного запаса в отношении сигнал : шум удается получить удовлетворительное разрешение даже при 20-кратном растяжении шкалы. В. Дианов-Клоков

70659. Новые поляризационные светофильтры для коротковолнового инфракрасного излучения. Дистлер Г. И., Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 3, 419

Сообщается о разработке в Институте кристаллографии АН СССР поляроидов ППИ, практически полностью поляризующих излучение в области 600—1100 *мμ*. Поляроиды представляют собой пленки оранжевого цвета толщиной 0,06—0,07 *мм*, имеющие при скрещивании цвет погасания от темно-красного до черного. В. Дианов-Клоков

70660. Просветляющие покрытия для сурьмяно-индиевых и иных полупроводниковых фильтров. Смит, Мосс (Anti-reflexion coatings for indium antimonide and other semi-conductor filters. Smith S. D., Moss T. S.), J. Scient. Instrum., 1958, 35, № 3, 105—106 (англ.)

Показано, что значительное просветление ИК-фильтров из полупроводниковых материалов (Ge, PbS, InSb) может быть достигнуто нанесением с обеих сторон слоя $PbCl_2$, показатель преломления которого (1,9) близок к оптимальному (2,0). Нанесение производилось испарением из Mo-лодочки, причем достижение нужной толщины (λ/4 при 12 μ) контролировалось по отражению света с длиной волны 2 μ. Просветленный фильтр из InSb обладал в области 8—14 μ прозрачностью, вдвое большей, чем непросветленный. Приведена технология изготовления тонких (50 μ и менее) фильтров из InSb. В. Дианов-Клоков

70661. Цветные фильтры для линии 4358 А спектра ртутного разряда. Буравой, Роч (Colour filters for the 4358-A. line of the mercury discharge spectrum. Burawoy A., Roach A. G.), Nature, 1958, 181, № 4611, 762—763 (англ.)

Приведены рецепты приготовления цветных жидкостных фильтров для выделения линии 4358 А из спектра Hg-дуги. Наилучшие результаты получены с фильтром, содержащим 0,0125% перхлората кристаллического фиолетового (I) и 0,02% 9,10-дибромантрацена в этаноле и толуоле. При толщине слоя 1 *см* пропускание линий спектра Hg-дуги составляет для 5790 А $< 10^{-10}$, для 5461 А $< 10^{-10}$, для 4358 А 81%, для 4047 А $< 10^{-4}$. Наибольшая устойчивость к облучению достигается при помещении закрытой кюветы

с р-ром дибромантрацена в толуоле перед кюветой с р-ром I в этаноле. В. Дианов-Клоков

70662. **Линзово-растровый конденсор для освещения спектрографа.** Прейсс (Der Linsenraster-Kondensor zur Ausleichtung von Spektrogaphen. Preuss Ekkehard), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI. London, Pergamon Press, 1957, 457—461 (нем.)

Приведены оптич. характеристики и данные геометрич. расположения и юстировки растрового конденсора для равномерного освещения щели спектрографа. В. Лыгин

70663. **Фотометрический преобразователь изображения с разверткой для обнаружения малых градиентов плотности.** Якобсон (An image transforming scanning photometer for displaying small density gradients. Jacobson Bertil), Acta radiol., 1957, 48, № 5, 376—384 (англ.; рез. нем., франц.)

Принцип действия прибора основан на зависимости $dD/ds = (-\lg e)1/T \cdot dT/ds$, где T — пропускание, $D = \lg 1/T$ — оптич. плотность и ds — элемент поверхности изображения. На движущееся поступательно изображение фокусируется свет в виде вращающегося пятна. Прошедший свет падает на катод фотоумножителя. Наличие градиента плотности на освещаемом участке изображения создает в фототоке переменную составляющую с частотой, заданной скоростью вращения фокусирующей линзы. После умножения на $1/T$, достигаемого обратной связью умножителя с лампой, и логарифмич. преобразования в γ-селекторе ток выпрямляется и подается на модулятор, преобразующий его в свет переменной интенсивности, пропорциональной dD/ds. Свет падает на регистрирующую пленку и дает на ней новое изображение с контурами градиентов. Чувствительность прибора 0,0003 ед. плотности. И. Игошина

70664 **Новые масс-спектрометры с совершенной фокусировкой второго порядка** Хинтенбергер, Кёниг (Weitere Massenspektrometer mit vollständiger Doppelfokussierung zweiter Ordnung. Hintenberger H., König L. A.), Z. Naturforsch., 1958, 13a, № 3, 236—237 (нем.)

Приведены результаты расчета ряда ионнооптич. систем, состоящих из электрич. поля, цилиндрич. конденсатора и однородного магнитного поля с криволинейными границами, обладающими совершенной двойной фокусировкой второго порядка (случай прямолинейных границ см. РЖХим, 1958, 39459). Показано, что рассчитанные системы имеют ряд преимуществ перед системами с прямолинейными границами магнитного поля. В. Васильев

70665. **Фазово-контрастный микроскоп, для работы в проходящем свете. 4. Фазовая пластинка.** Плюта (Mikroskop z kontrastem fazowym dla światła przechodzącego. 4. Płytka fazowa. Pluta Maksymilian), Pomiary, automat., kontrola, 1957, 3, № 12, 473—478 (польск.)

Рассматривается значение оптич. свойств, формы, размеров и расположения фазовых пластинок для работы фазово-контрастного микроскопа. Приводятся методы изготовления фазовых пластинок. Часть 3 см. РЖХим, 1958, 53551. Б. Каплан

70666. **Фотоэлектронный микроскоп для измерения расстояния между компонентами масс-спектрографического дублета.** Мюллер-Вармут (Ein photoelektronisches Mikroskop zur Ausmessung massenspektrographischer Dublettabstände. Müller-Warmuth W.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 3, 212—217 (нем.)

Оптич. частью прибора является проекционный микроскоп, позволяющий получать стократно увеличенное изображение спектральной линии. Почернение различных участков линии измеряется фотоэлектронной схемой. Полная кривая фотометрирования линии регистрируется на экране катодного осциллографа. Точность измерения расстояния между компонентами дублета 0,1 μ. В. Лыгин

70667. **Об ошибках изображения в масс-спектрометрах и масс-спектрографах с двойной фокусировкой.** Хинтенбергер, Кёниг (Über die Bildfehler in doppelfokussierenden Massenspektrometern und Massenspektrographen. Hintenberger H., König L. A.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 2, 140—147 (нем.)

Вычислены коэф., характеризующие ошибки изображения в ионнооптич. системах с двойной фокусировкой, состоящих из электрич. радиального поля и следующего за ним однородного магнитного поля. Ошибки изображения характеризуются величинами, α_e^2, $\alpha_e\beta$, β^2, где α_e — апертурный угол, $\beta = \Delta v/v_0$ — относительное отклонение скорости иона от номинального значения. Указаны условия для исправления этих ошибок изображения и получены ур-ния для совершенной фокусировки 2-го порядка. В. Васильев

70668. **Масс-спектрометрический водородный течеискатель.** Митидзима (A mass spectrometer type of leak detector using hydrogen. Michijima Masami), Кобэ сёсэн дайгаку киё. Рикогаку-хэн, Rev. Kobe Univ. Mercant. Marine. Scient. and Technol. Sec., 1955, № 2, 9—13 (англ.)

В связи с высокой стоимостью Не в Японии сконструирован масс-спектрометрич. течеискатель, в котором в качестве пробного газа использован H_2. Основой течеискателя явился нировский 60° масс-спектрометр, откачная система которого состояла из паромасляного и форвакуумного насосов. Чувствительность масс-спектрометра по H_2 в воздухе $1:10^5$, причем ограничивающим фактором являлись фоновые флуктуации. Испытания показали, что с помощью описанного течеискателя можно обнаружить течь величиной 10^{-5} *мм* рт. ст. при скорости истечения 1 *л/мин* в сосуде емкостью несколько сот литров. Из резюме автора

70669. **Обнаружение течей в сосудах, находящихся под давлением, с помощью гелиевого масс-спектрометра.** Желле (Détection de fuites sur des récipients sous pression à l'aide d'un spectromètre à hélium. Geller R.), Vide, 1957, 12, № 71, 398—406 (франц.)

Первый метод применим для сосудов, которые могут быть заполнены Не до давления больше атмосферного. К масс-спектрометру присоединяется трубка с игольчатым вентилем и раструбом на конце. Этим раструбом обходят все подозрительные места на поверхности. Выведена ф-ла чувствительности метода, учитывающая все параметры. Чувствительность тем больше, чем меньше высота (и объем) раструба от отверстия вентиля, и может быть доведена до нескольких *мл* в час при атмосферном давлении. Второй метод применим к сосудам, уже заполненным газом. Такой сосуд помещается в резервуар, соединенный с источником Не под достаточно большим давлением. Затем сосуд переносится в другой резервуар, соединенный с масс-спектрометром и вакуумным насосом, что дает возможность обнаружить Не, имеющийся в сосуде. При этом нужно учитывать адсорбцию Не на поверхности сосуда. А. Лихтер

70670. **Цифровой генератор гониометрической функции к вычислительным машинам для кристаллоструктурного анализа.** Новак (Číslicový generátor goniometrické funkce pro stroj pro výpočet strukturních faktorú. Novák Ctirad), Českols. časop. fys., 1958, 8, № 1, 109—111 (чешск.)

Кратко описана новая вычислительная машина Ин-та технич. физики Чехословацкой АН, предназна-

ченная для вычисления значений гониометрич. функций (sin и cos) по аргументу, выраженному в единицах $2\pi/2^{10}$. Генератор работает в двоичной системе и обладает рядом преимуществ перед аналогичной машиной, описанной ранее (РЖХим, 1957, 40373). Абс. ошибка $<0{,}0005$ у 80% всех вычисленных величин и $<0{,}0015$ у остальных 20%. Принцип устройства применим и для генераторов других функций.

Из резюме автора

70671. **Приспособление для высокотемпературных рентгеновских съемок. Гиндин Е. И., Прохватилов В. Г.,** Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 1, 106—107.

Предложено простое приспособление (П) к дебаевской камере для рентгеновских съемок при т-рах до 1500°. П состоит из двух фасонных латунных пластинок, между которыми натянута Pt-проволока диам. $\geqslant 0{,}2$ *мм* с нанесенным образцом. Все П посредством стального стержня укрепляется и центрируется на месте держателя образца в обычной порошковой камере. Рентгеновская пленка при съемках помещена в конверт из черной бумаги. Т-ру образца измеряют по расширению параметра решетки Pt (Δa) или, ориентировочно, по величине силы тока, протекающего через Pt-проволоку. Приведена таблица значений коэф. линейного расширения Pt для разных т-р.

А. Лошманов

70672. **Применение счетчиков для рентгенографического определения величины частиц методом микропучков. Хейменд аль, Вейерер** (Zählrohrverfahren zur röntgenographischen Teilchengrößenbestimmung nach der Microbeam-Methode. Heimendahl M. v., Weyerer H.), Naturwissenschaften, 1958, **45**, № 6, 126—127 (нем.)

Для определения величины частиц в плоских шлифах предлагается использовать гониометр Бертольда с неподвижным счетчиком. Шлиф вращается вокруг нормали к плоскости шлифа. При повороте шлифа на 360° регистрируется выбранное отражение в отдельности от каждой частицы. Величина частиц определяется из числа отдельных рефлексов. Обсуждаются преимущества этого метода перед фотографическим. Приведен пример записи отдельных рефлексов для линии (331) Cu.

А. Бабад-Захряпин

70673. **Регистрирующий микроденситометр. Расселл, Вильсон** (A variable ratio, tape-coupled, recording microdensitometer. Russell P. C., Wilson J. E.), J. Scient. Instrum., 1958, **35**, № 3, 114 (англ.)

Кратко описана конструкция регистрирующего микроденситометра для исследования рентгеновских спектрограмм. Обычно применяемые зубчатые колеса для изменения оптич. увеличения прибора заменены на дифференциальный шкив, на который натянута тонкая стальная лента. Такое нововведение, не снижая точности прибора, уменьшает его стоимость.

А. Бабад-Захряпин

70674. **Актуальные проблемы вакуумной физики и вакуумной техники. Клумб** (Aktuelle Probleme der Vakuumphysik und Vakuumtechnik. Klumb H.), Vakuum-Technik, 1958, 7, № 1, 1—6 (нем.)

Краткий обзор работ по разработке методов измерения в высоком вакууме и развитию методов откачки, проведенных под руководством автора в 1-ом Физическом институте Университета им. Иоганна Гутенберга в Майнце. Библ. 25 назв.

А. Лихтер

70675. **Методы калибровки гелиевых течеискателей. Монгоден** (Méthodes d'étalonnage des détecteurs de fuites à l'hélium. Mongodin G.), Vide, 1957, **12**, № 71, 395—397 (франц.)

Рассмотрев применявшиеся до сих пор методы калибровки течеискателей (Т) и показав, что они не дают полного представления о работе Т при разных давлениях газа в источнике течей, автор предлагает более общий метод калибровки. Вход Т соединяется одновременно с течью, дающей постоянный расход He, и с вентилем, позволяющим регулировать приток воздуха. Таким образом на одном приборе можно определить в зависимости от давления в источнике течей чувствительность Т по расходу, а также чувствительность по конц-ии и наименьшее парц. давление He, которое можно еще обнаружить.

А. Лихтер

70676. **Фракционирование и обезгаживание в масляных диффузионных насосах. Бехлер, Нёллер** (Fraktionierung und Entgasung in Öldiffusionspumpen. Bächler Werner, Nöller Hans-Georg), Z. angew Phys., 1957, 9, № 12, 612—616 (нем.)

Исследовано влияние фракционирования (Ф) и обезгаживания (О) на величину конечного давления в масляном диффузионном насосе (ДН) с фракционирующим устройством Hickman K. C. D., J. Franklin Inst., 1936, **221**, 215, 383). Найдено, что коэф. отделения легколетучих фракций в высоковакуумной части ДН составляет 3,8 и падает до 0 при изменении на 3—4 *мм* расстояния между дном и внутренней частью ДН; уже зазор в 0,5 *мм* существенно ухудшает степень фракционирования. Влияние О в ДН исследовано путем изменения соотношения между высотой охлаждаемой части и нижней дюзы высоковакуумной части ДН. Найдено, что при опускании змеевика охлаждения ниже дюзы ухудшается конечный вакуум в ДН и увеличивается время, необходимое для его достижения. Указано, что как Ф, так и О улучшает конечный вакуум, но в случае высоковакуумных масел, дающих значительное кол-во легколетучих фракций, выгоднее использовать О, в противном случае — Ф.

А. Лошманов

70677. **Источники, измерение и контроль обратных потоков в паро-масляных вакуумных насосах. Пауэр, Кроли** (Sources, measurement and control of backstreaming on oil vapour vacuum pumps. Power B. D., Crawley D. J.), Vacuum, 1954, (1957), 4, № 4, 415—437 (англ.)

70678. **Анализ парциальных давлений в диффузионном насосе с помощью омегатрона. Рейх, Нёллер** (Partialdruckanalysen des Enddruckes von Öldiffusionspumpen mit dem Omegatron. Reich G., Nöller H.-G.), Z. angew. Phys., 1957, **9**, № 12, 617—621 (нем.)

Изготовлен омегатрон (О) из Pt и Ir размером $20\times20\times20$ *мм* для измерения парц. давлений 10^{-5}—$2\cdot10^{-9}$ *мм* рт. ст. компонент высоковакуумных масел (ВМ) в диффузионных насосах (ДН). Измерения проводили с ДН, снабженным ловушкой охлаждаемой до —40°, ионизационным манометром и О. Найдено, что зависимость чувствительности О от вида газа примерно соответствует зависимости для ионизационного манометра, за исключением газов с большим мол. весом. О позволяет различить по массе группы легколетучих продуктов разложения ВМ и продукты расщепления ВМ вследствие электронных столкновений в О. Указано, что в случае ВМ, выделяющих много легколетучих фракций, лучше использовать ДН с обезгаживанием ВМ во время работы.

А. Лошманов

70679. **Дифманометр высокого давления. Чеховской В. Я.,** Измерит. техника, 1958, № 1, 31—34

Сконструирован мембранный дифференциальный манометр (ДМ). Прогиб мембраны измеряется с помощью зеркальца, которое освещается извне через окошко из органич. стекла и дает зайчик на шкале или в щели фотокамеры. ДМ рассчитан на давление до 300 *ат*; меняя мембраны, можно измерять перепады давлений от 0,1 *ата* до нескольких атмосфер. Для

уменьшения времени затухания собственных колебаний ДМ подводящие трубки на участке длиной 0,15 *м* по обе стороны мембраны заполняются касторовым маслом. А. Лихтер

70680. **Современные манометры, основанные на теплопроводности. Убиш** (Das moderne Hitzdrahtmanometer. Ubisch Hans von), Vakuum-Technik, 1957, 6, № 8, 175—181 (нем.)

Обзор. Библ. 11 назв. А. Сарахов

70681. **Переносная калибровочная аппаратура для грубого газового интерферометра. Групинский** Eine transportable Eichapparatur zum Grubengasinterferometer. Grupinski Leonhard), Chem. Technik, 1957, 9, № 12, 725—727 (нем.)

Описан стеклянный аппарат (А) для калибровки цейсовского газового интерферометра. А служит для приготовления гомог. газовых или паро-газовых смесей с точно известной конц-ей и состоит из мерной газовой бюретки, баллона-смесителя, стеклянного поршневого насоса, коммуникаций и системы кранов. Отмеренное кол-во одного из компонентов калибровочной смеси засасывают в бюретку и оттуда в смеситель. После засасывания всех компонентов смеси при помощи кранов образуют замкнутый цикл, в котором газовая смесь циркулирует под действием поршневого насоса до полной гомогенизации. Гомог. смесь выдавливается в интерферометр. А позволяет проводить экспресс-анализы паро-газовых смесей, что особенно важно при определении взрывоопасных конц-ий при горных работах. А. Лошманов

70682. **Эксплуатация ИК-газоанализаторов непрерывного действия и устранение неисправностей в них. Мейли** (Maintaining and trouble-shooting continuous infrared analyzers. Maley Lawrence E.), ISA Journal, 1957, 4, № 9, 385—389 (англ.)

Изложен принцип работы современных двухканальных ИК-газоанализаторов, непрерывно регистрирующих состав газовой смеси. Описаны условия безаварийного обслуживания коммерческих ИК-газоанализаторов, а также возможные неисправности, способы их устранения и приемы проверки нормальной работы приборов и отдельных узлов. Н. Ярославский

70683. **Газовый резервуар из игрушечного воздушного шара. Муся, Мунэмори, Ито** (Musha Soichiro, Munemori Makoto, Ito Mitsuo), Бунсэки кагаку, Bunseki kagaku, Japan Analyst, 1958, 7, № 2, 104 (японск.)

Предложено в качестве небольшого газгольдера для N_2 использовать резиновый игрушечный воздушный шар. Ли Мея-юн

70684. **Гальванический самопишущий кислородный анализатор. Части I, II. Херш** (Galvanic oxygen recorder. Parts I, II. Hersch P.), Instrum. Practice, 1957, 11, № 8, 817—823; № 9, 937—941 (англ.)

I. Содержание O_2 в газе может быть определено пропусканием газа над поверхностью 5 н. р-ра KOH, в который наполовину погружен Ag-катод. Pb-анод отделен от катодного пространства диафрагмой. Ток, протекающий через ячейку при постоянном потенциале, пропорционален содержанию O_2. Метод позволяет определить O_2 при содержании 1 : 1 000 000 и меньше. Для калибровки прибора не требуется «стандартного» образца с известным содержанием O_2.

II. При конц-ии O_2 от 0,001 до нескольких об.% применяется метод «разведения»: определенная часть потока исследуемого газа проходит через поглотитель O_2 и далее смешивается с остальным потоком и направляется в ячейку. Содержание O_2 в промышленных и биохим. р-рах может быть определено этим методом с помощью газа-носителя, вымывающего O_2 из исследуемого р-ра и поступающего далее в ячейку. Обсуждаются возможные материалы для изготовления электродов и диафрагмы и состав электролита. Ю. П.

70685. **Прибор для измерения коэффициента поглощения и показателя преломления газов при относительно высоком давлении на СВЧ. Батталья, Брёйн, Гоццини** (Microwave apparatus for the measurement of the refraction, dispersion and absorption of gases at relatively high pressure. Battaglia A., Bruin F., Gozzini A.), Nuovo cimento, 1958, 7, № 1, 1—9 (англ.; рез. итал.)

Описана аппаратура для определения коэф. поглощения и показателя преломления газов при больших давлениях путем сравнения резонансных кривых двух объемных резонаторов, один из которых заполнен исследуемым в-вом. Резонансная кривая каждого резонатора, наблюдаемая при «качании» частоты одного и того же клистрона, подается на свой амплитудный детектор, вырабатывающий короткий импульс. При точном совпадении резонансных кривых импульсы появляются на экране осциллоскопа одновременно. Изменение ширины резонансной кривой одного из резонаторов и смещение ее по частоте при введении исследуемого газа наблюдается как разность времен появления импульсов. Чувствительность для показателя преломления 10^{-8}. Б. Осипов

70686. **Прибор для измерения скорости вытекания газа при постоянном давлении. Элерс** (Constant-pressure leak-rate gauge. Ehlers K. W.), Rev. Scient. Instrum., 1958, 29, № 1, 72 (англ.)

Основной частью прибора является горизонтально расположенная калиброванная стеклянная трубка диам. 3 *мм*, из которой газ вытесняется легко перемещающейся Hg-пробкой. В трубке может быть создан вакуум либо давление до 3 *атм*. А. Лихтер

70687. **Упругости паров веществ, применяемых для наполнения датчиков температуры.—** (Vapor pressures of media for temperature sensing devices.—), Chem. Process., 1957, 20, № 1, 204 (англ.)

Номограмма для определения упругостей паров 24 в-в в интервале т-р от −40 до 165° и давл. от 0,95 до 17,5 *кг/см²*. А. Лихтер

70688. **Усовершенствования в анализе смеси хлорводород и, в частности, технического газообразного хлора на электрохимических предприятиях. Перуджини** (Miglioramenti nell'analisi di miscele cloroidrogeno ed in particolare del gas cloro tecnico degli impianti elettrochimici. Perugini Giancarlo), Chimica e industria, 1958, 40, № 1, 16—20 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Предложен прибор, позволяющий отбирать пробы и анализировать смеси газов, содержащих H и Cl, без воздействия на них света, что исключает фотосинтез HCl, приводящий иногда к существенным ошибкам в анализах смесей H и Cl. Точность определения H_2 составляет ±0,03%. Прибор пригоден также для анализа технич. Cl_2 в присутствии HCl + CO_2, O_2, CO, H_2 и воздуха. Из резюме автора

70689. **Дистилляция в аппарате карусельного типа. Рипе** (Das Karussell-Destillations-Verfahren. Riepe Wilhelm), Glas-Instrum. Techn., 1958, 2, № 2, 3—5 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 41613.

70690. **Прибор для непрерывной подачи раствора с электрическим контролем. Хекли** (Electrolytically controlled device for dispensing liquids. Heckly Robert J.), Science, 1958, 127, № 3292, 233—234 (англ.)

Прибор состоит из 2 резервуаров (Р), разделенных резиновой мембраной (М). В одном из Р (герметически закрытом) производится электролиз H_2O, и давление выделяющихся при этом газов передается через М во 2-й Р, где находится р-р. Выдавливаемый из 2-го

Р р-р поступает по отводной трубке, напр., в электрохим. ячейку, сосуд для электрофореза и т. п. Изменяя силу тока электролиза, можно в широких пределах изменять скорость подачи р-ра. Ю. Плесков

70691. **Аппаратура для измерения высокоскоростных потоков двухфазных, двухкомпонентных систем. Уодли, Оман** (Instrumentation to measure gas-phase composition of high velocity, two-phase, two-component flows. Wadleigh K. R., Oman R. A.), Jet Propuls., 1957, 27, № 7, 769—775, 783 (англ.)

Обсуждены проблемы измерения свойств высокоскоростных потоков жидкостей, суспендированных в газе. Особое внимание уделено суспензии воды в воздухе для отношений масс вода : воздух до 0,3 и скоростей 106—181 *м/сек*. Описана методика отбора и анализа спец. проб только газовой фазы. А. Лошманов

70692. **Приборы и методы для измерения радиоактивности. Макино, Ояма**, Сэн'и гэппо, 1957, 14, № 8, 15—22 (японск.)

Обзор.

70693. **Метод анализа радиоактивности летучих соединений. Хербер** (Method of radioassay of volatile compounds. Herber Rolfe H.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 12, 1049—1051 (англ.)

Описан прибор, предназначенный для измерений радиоактивности летучих соединений, меченных β-эмиттерами, и представляющий собой тонкостенный (36,5 *мг/см*^{2}) алюминиевый Г.— М.-счетчик, окруженный цилиндрич. стеклянным кожухом. Пространство между стенками счетчика и кожуха заполняется исследуемым соединением. Приведены данные по счету $SiCl_4^{36}$ и HCl^{36}. Во всех случаях отмечена пропорциональность между скоростью счета и давлением исследуемых газов (до давл. ~ 1,2 *см* рт. ст.). Г. Р.

70694. **Приемы работы с радиоактивным красным фосфором. Кларк, Лулудес, Рон** (Technique for handling radioactive red phosphorus powder. Clark T. J., Louloudes J. S., Roan C. C.), Chemist-Analyst, 1957, 46, № 3, 72—73 (англ.)

Для устранения опасности распыления облученного нейтронами порошкообразного красного Р ампулу, содержащую последний, вводят в полиэтиленовую пробирку, помещенную в полиэтиленовый мешок, который затем заваривают. Резким ударом по полиэтиленовой пробирке разбивают ампулу, открывают мешок и переносят (в мешке) фосфор в прибор для дальнейшей переработки (хлорирования). В. Левин

70695. **Счетчики с трифторидом бора. Боваль, Дуссон, Прюнь** (Les compteurs a trifluorure de bore. Beauval J. J., Dousson S., Prugne P.), Vide, 1957, 12, № 69, 208—214 (франц.)

Описана методика изготовления счетчиков нейтронов с BF_3. BF_3 переводят в комплекс $CaF_2 \cdot BF_2$, который помещают в печь, соединенную с вакуумной установкой, дегазируют при 80° и разлагают при 250°. Выделяющийся BF_3 очищают от примесей, вымораживая последние при —110°. Заполнение счетчиков производится в той же вакуумной установке. Приведены подробности конструкции установки и счетчиков и характеристики последних. В. Левин

70696. **О зависимости площади дифференциальной термографической записи от распределения в образце термоактивного вещества. Сементовский Ю. В.**, Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. геол. н., 1957, № 6, 259—264

Изучена зависимость площади дифференциальной термографич. записи от распределения термоактивного в-ва в массе навески. Показано, что площадь дифференциальной термографич. записи пропорциональна массе термоактивного в-ва, обратно пропорциональна величине удаления термоактивной зоны от спая термопары и находится в параболич. зависимости от размера образца. Предложенные автором ур-ния хорошо согласуются с эксперим. данными. Ю. Третьяков

70697. **Теплопередача через тела микроскопических размеров. Хаузер** (Zum Wärmeübergang bei Körpern mikroskopischer Dimensionen. Hauser Wilfried), Naturwissenschaften, 1958, 45, № 5, 105—106 (нем.)

Измерен переход тепла от Pt-проволоки диам. 1—10 μ, нагревавшейся электрич. током. Т-ра проволоки определялась по ее сопротивлению. Для шарообразных частиц с расстоянием между ними большим по сравнению с их диаметром пригодна предложенная ранее (Senftleben H., Z. angew. Phys., 1951, 10, 361) ф-ла $Nu = 0{,}764 \sqrt[14]{Gr \cdot Pr}$, где Nu, Gr, Pr — критерии Нуссельта, Грасгоффа и Прандтля. Вычислена разность т-р для частиц диам. 1 μ, устанавливающаяся при поглощении ими излучения интенсивностью 0,133 *вт/см*^{2} в воздушной среде (20°, 1 *атм*), $\Delta T = 0{,}38°$ и в воде $\Delta T = 0{,}014°$. Полученные результаты могут быть учтены при выяснении т-ры микрочастиц (напр., микроорганизмов), находящихся в температурном равновесии с излучением, которое они могут поглощать. А. Золотаревский

70698. **Тройная точка аргона как термометрическая точка. Пул, Шилдс, Стейвли** (The triple point of argon as a thermometric fixed point. Pool R. A. H., Sheilds B. D. C., Staveley L. A. K.), Nature, 1958, 181, № 4612, 831 (англ.)

Измерено давление пара жидкого O_2 при т-ре тройной точки (ТТ) Ar. Найденное значение 368,69 *мм* рт. ст. и данные, полученные ранее (Hoge, J. Res. Nat. Bur. Standards, 1950, 44, 321) для т-ры кипения O_2 90,190° K, дают для т-ры ТТ Ar значение 83,819 ± ± 0,006° K, что хорошо согласуется с ранее полученной величиной (РЖХим, 1958, 326). Если принять для т-ры кипения O_2 90,154° K (РЖХим, 1954, 40957), что на 0,036° ниже величины, приведенной в Международной температурной шкале 1948 г., то для т-ры ТТ Ar получится значение 83,783 ± 0,006° K. Для давления пара Ar при т-ре ТТ получено значение 516,82 ± 0,04 *мм* рт. ст. Л. Резницкий

70699. **Адиабатический калориметр — прибор для одновременного определения теплоемкости и теплопроводности. Синельников Н. Н., Филипович В. Н.**, Ж. техн. физ., 1958, 28, № 1, 218—221

Цилиндрический калориметр (К) окружен концентрически расположенным нагревателем, который создает адиабатич. оболочку. Дополнительные торцевые нагреватели обеспечивают однородность т-р по высоте К. Внутренним нагревателем служит Мо-нить, натянутая по оси К. Мощность излучения нити поддерживается постоянной. Образец изготовляется в виде пустотелого цилиндра, который плотно вставляется в К. Порошкообразный образец насыпается между стенкой К и внутренним цилиндром. Измеряется общее кол-во тепла Q, подведенное к К, и повышение т-ры от начала нагревания до момента выключения нагревателя Δt_1 и от этого момента до установления равновесного состояния Δt_2. Коэф. теплопроводности $\lambda = (q/\Delta t_2)[R_1/(R_2^2 - R_1^2)^2][(R_2^4 - R_1^4)/4 + R_1^2 R_2^2 \ln(R_1/R_2)]$, где q — поток тепла, R_2 и R_1 — внешний и внутренней радиусы. Теплоемкость $c = Q/\Delta t_1 + \Delta t_2$. Теплопроводность порошкообразного кварца при средней т-ре 344,0° найдена равной $1{,}07 \cdot 10^{-4}$ *кал/см сек град*. На основании измерений при давлениях от атмосферного до $5 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. подсчитана роль различных составляющих суммарного процесса передачи тепла. А. Лихтер

70700. **Калориметрическая установка для измерения теплоты плавления неорганических веществ.** Гуд-

кин, Соломонс, Джанз (Calorimetric assembly for the measurement of heats of fusion of inorganic compounds. Goodkin J., Solomons C., Janz G. J.), Rev. Scient. Instrum., 1958, **29**, № 2, 105—107. Discuss. 107—108 (англ.)

Предложена аппаратура для калориметрич. измерений, сочетающая простоту устройства с удовлетворительной точностью (±2%). Описана техника произ-ва определений; изложен метод расчета изменений энтальпии из эксперим. данных по изменениям т-ры. Приведены результаты калориметрич. определений для эвтектич. смеси LiCl — KCl (т. пл. 354,1°), полученные на предлагаемой установке. Установка пригодна для изучения в-в, т-ра плавления которых ≤ 510°; этот предел может быть значительно увеличен путем замены стекла пирекс материалом, устойчивым при более высокой т-ре (напр., кварцем). А. Шейнин

70701. **Микрокалориметр для изучения глинистых минералов. Грин-Келли, Галлаван** (A microcalorimeter for clay mineral studies. Greene-Kelly R., Gallavan R. C.), Clay Minerals Bull., 1957, **3**, № 18, 170—176 (англ.)

Сосуд Дьюара с водой емк. 300 *мл* помещен в большой водяной термостат, в котором колебания т-ры < 0,005°. Внутри сосуда помещается стеклянный баллон с образцом исследуемого минерала, приспособление для разбивания этого баллона, нагреватель для калибровки, мешалка и термистор. Калориметр измеряет теплоту смачивания водой малых кол-в высокодисперсных глинистых минералов. Кол-во тепла ∼5 *дж* измеряется с точностью ±1%. А. Лихтер

70702. **Применение угольных и графитовых нагревателей в печи ТВВ-2. Мозжухин Е. И., Шулепов В. И.**, Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 3, 359—360

В печи ТВВ-2 W-нагреватели заменены угольными и графитовыми нагревателями, позволяющими получать т-ры 1200—2000° в зависимости от формы и сечения нагревателей. Описаны параметры графитовых нагревателей и приведена зависимость т-ры нагревателей от напряжения питания. Указано на возможность приспособить печь ТВВ-2 для работы в атмосфере защитного газа (H_2, Ar, He), пользуясь как W-, так и угольными и графитовыми нагревателями. Ю. Третьяков

70703. **Модернизация высокотемпературной вакуумной печи типа ТВВ-2м. Аветиков В. Г., Костюков Н. С., Кузнецов Б. Е.**, Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 3, 356—358

В печи ТВВ-2м обычные W-нагреватели (ВН) и Mo-экраны заменены соответствующими графитизированными деталями, причем диаметр рабочего пространства увеличен с 60 до 80 *мм* при высоте 230 *мм*. Описаны параметры графитизированного нагревателя (ГН) и экранов. Изучено распределение т-р по высоте ГН и ВН и показана возможность достижения т-р до 2000° при пользовании первых. Срок службы ГН и экранов в 3—4 раза больше, чем ВН и Mo-экранов. ГН вдвое дешевле, позволяют резко охлаждать печь с максим. т-ры нагрева и пригодны в отличие от ВН для работы с материалами, содержащими Si и С. Ю. Третьяков

70704. **Блочная печь для испытания катализаторов и изучения каталитических реакций. Пигулевский В. В., Лабутин А. Л.**, Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 3, 358—359

Сконструирована блочная печь для изучения р-ций каталитич. дегидрирования бутана и бутилена и длительного испытания дегидрирующих катализаторов. Блоки печи длиной 400—1100 *мм* при диам. 100—120 *мм* отливались из алюминистой бронзы. Нагревательным элементом служила нихромовая проволока, непосредственно намотанная на фарфоровых бусах на металлич. блок. Печь, автоматически регулируемая с точностью до 3—4°, способна работать круглосуточно при 550—675° без ремонта 10 тыс. час. Реакционные трубки для проведения высокотемпературных процессов с корродирующими газовыми смесями изготовляются из стали Ж 28 с ∼27% Cr. Ю. Третьяков

70705. **Малоинерционный термометр сопротивления. Замков В. А.**, Приборы и техн. эксперимента, 1958, № 1, 134—136

Описана конструкция и технология изготовления Pt-термометра сопротивления (ТС) размерами 2 × 5 × 50 *мм* с постоянной времени 0,5 сек. ТС представляет собой наполненную He до давл. 200 *мм* рт. ст. U-образную пирексовую трубку диам. 1,5 *мм* с толщиной стенок 0,1 *мм*. Внутри трубки помещена спираль из Pt-проволоки диам. 0,05 *мм* и сопротивлением 25 *ом*. Концы спирали припаяны Au к токоподводящим проводам и герметично впаяны в концы трубки. Найдено, что ТС пригодны для работы в диапазоне т-р от −182,97 до +444,6°. Воспроизводимость показаний ТС ≤0,001°. А. Бабад-Захряпин

70706. **Измерения температур между 0 и —200° С платиновыми термометрами сопротивления. Стрелков П. Г., Шаревская Д. И.**, Измерит. техника, 1957, № 6, 53—58

Описан способ измерения т-ры за нижним пределом международной шкалы т-р Pt-термометром сопротивления с использованием стандартной таблицы. С помощью описанного способа можно вычислять т-ру с погрешностью, близкой погрешности при вычислении по международной шкале т-р (0,01°). Г. Березин

70707. **Электронный программный регулятор подъема температуры с заданной постоянной скоростью. Потехин Л. Н.**, Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 2, 245—246

К потенциометру ЭПД-12 сделано механич. приспособление, которое позволяет использовать регулятор т-ры для автоматич. подъема т-ры с заданной постоянной скоростью и записью на диаграмме. А. Лихтер

70708. **Приставка к потенциометру для точного измерения pH стеклянным электродом. Спиваковский В. Б., Аксельруд Н. В.**, Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 3, 374

Описана усилительная приставка к потенциометру, предназначенная для точного измерения pH стеклянным электродом. Приставка построена на лампе 6Ж1Ж, работающей в электрометрич. режиме; приведены принципиальная и монтажная схемы. В сочетании с потенциометром типа ППТВ-1 и гальванометром чувствительностью 10^{-9} *а/мм/м* предлагаемая приставка позволяет измерять pH толстостенным (0,1—0,5 *мм*) стеклянным электродом с точностью 0.01 pH. А. Шейнин

70709. **Вращающийся электрод из висящей ртутной капли. Барендрехт** (A rotating hanging mercury-drop electrode. Barendrecht E.), Nature, 1958, **181**, № 4611, 764—765 (англ.)

Описан электрод (Э) для электрохим. (особенно полярографич.) измерений. Э представляет собой висящую Hg-каплю, вращающуюся со скоростью до 750 об/мин. Преимущества такого Э перед обычно применяемым Hg-капельным Э состоят в меньшей величине тока заряда, большей чувствительности и отсутствии полярографич. максимумов и других искажений на $i - \varphi$-кривых. Приведен пример $i - \varphi$-кривой для двухкомпонентной системы (10^{-4} *M* Pb^{2+} + 10^{-4} *M* Cd^{2+} в 0,1 *M* KCl) при скорости вращения 500 об/мин. Э позволяет производить полярографич. определение конц-ий до 10^{-7} *M*. А. Шейнин

70710. **Обратимый хлорный электрод для измерения электродвижущей силы элементов в расплавленных**

солях. Сендерофф, Меллорс (Reversible chlorine electrode for the measurement of electromotive force in molten salt cells. Senderoff Seymour, Mellors G. W.), Rev. Scient. Instrum., 1958, **29**, № 2, 151—152 (англ.)

Предложен новый тип обратимого хлорного электрода (Э), пригодный для использования в качестве Э сравнения при измерениях электродных потенциалов в расплавленных солях. Рабочей частью Э служит цилиндр из пористого графита (фирмы National Carbon, сорт № 60), через который пропускается очищ. газообразный хлор. В отличие от ранее описанных типов хлорного Э, пригодных лишь при т-рах < 650°, предлагаемый Э может применяться до ~900°. Для проверки работы Э измерены э.д.с. ячейки $Ag \mid AgCl \mid Cl_2$ (графит) в интервале 530—920°. Равновесие устанавливалось ~ 2 час. (для некоторых Э дольше). При расчетах вводилась поправка на термо-э.д.с. пары Ag — C 2 *мв*). Установлено, что зависимость э.д.с. от т-ры линейна во всем изученном интервале (отклонения эксперим. точек от прямой линии < 2 *мв*). Для т-р < 600° найденные значения с точностью до 3 *мв* совпадают с литературными данными. Отмечено, что при изготовлении Э из спектрального графита (вместо сорта, указанного выше) измерения при высоких т-рах становятся затруднительными. Высказаны критич. замечания по поводу некоторых предыдущих работ (РЖХим, 1957, 513, 514). А. Шейнин

70711. **Новые методы разделения в химии. Муссо** (Moderne Trennungsmethoden in der Chemie. Musso Hans), Naturwissenschaften, 1958, **45**, № 5, 97—104 (нем.)

Обзорная статья, посвященная описанию методов разделения смеси в-в с помощью адсорбционной хроматографии (мол. сорбция); распределения между двумя фазами, куда входит распределение между двумя несмешивающимися жидкостями (типа Крега), распределительная хроматография в колонках и на бумаге, газовая хроматография; ионообменной хроматографии; электрофореза на бумаге. Проводится сравнение старых и новых методов разделения в-в и приведены примеры применения новых методов. Библ. 23 назв. Л. Дмитренко

70712. **К методике измерения вязкости растворов в зависимости от температуры. Ахмедов К. С., Погорельский К. В.,** УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1958, № 2, 35—37 (рез. узб.)

Измерение вязкости р-ров в летучих р-рителях при высокой т-ре связано с трудностями, возникающими вследствие испарения р-рителя во время измерений. Применение существующих типов вискозиметров (В) не дает точных результатов. Авторы предлагают новую конструкцию В с висячим уровнем (типа Оствальда), в которой получение точных и не изменяющихся во времени результатов достигается благодаря применению притертой пробки и спец. устройства, обеспечивающего компенсацию р-рителя, теряющегося при измерениях. Для проверки работы В проведены измерения относительной вязкости 0,5%-ного р-ра поливинилхлорида в дихлорэтане и 45,56%-ного р-ра дибутилфталата в дихлорэтане при 65°. Показано, что при работе с В прежних конструкций измеренные значения вязкости заметно увеличиваются со временем, тогда как при применении предлагаемого В они остаются постоянными. А. Шейнин

70713. **Простой вискозиметр для измерения расплавов с весьма высокими значениями вязкости. Смолл** (A simple melt-viscometer for very high viscosities. Small P. A.), J. Polymer Sci., 1958, **28**, № 116, 223—224 (англ.)

Описывается компактный прибор, основанный на **измерении скорости погружения под заданной нагрузкой тонкого цилиндрич. плунжера в трубку с исследуемой жидкостью. Плунжер изготовлен из W и соединен своим верхним концом с более толстым стержнем из нержавеющей стали, который движется с помощью направляющих в верхней (широкой) части трубки. Предусмотрено термостатирование** образца. Необходимое кол-во образца ⩽0,1 *г*. Пределы измерения вязкости η 10^4—10^9 *пуаз*. Выведена ф-ла для вычисления η. А. Кислинский

70714. **Установка для изучения скорости реакций с автоматической записью кинетических кривых. Лебедев В. В.,** Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 372—373

Разработана методика изучения скорости р-ций восстановления окислов металлов и окисления металлов с непрерывной автоматич. записью кинетич. кривых. Этот метод основан на том, что в замкнутой системе создается постоянная циркуляция газа-восстановителя, пронизывающего слой окисла металла (или окислителя, проходящего через слой мелкозернистого металла), и при восстановлении окисла металла водородом или CO давление в системе изменяется за счет потребления восстановителя и вымораживания образующихся паров воды. Убыль восстанавливающего газа компенсируется из сосуда-автомата, в котором находится поплавок с рычагом и пером, вычерчивающим на барабане автомата кривую потребления восстановителя. Приведена кривая потребления H_2 при восстановлении им магнитной окиси Fe_3O_4 при 450°, которая позволяет рассчитать среднюю скорость восстановления и степень восстановления в любой промежуток времени. Ю. Третьяков

70715. **Простой аппарат для определения содержания воды по Карлу Фишеру методом «резкой конечной точки». Немиц** (Eine einfache Apparatur zur Wassergehaltsbestimmung nach Karl Fischer mittels der Dead — Stop — Methode. Nemitz G.), Chemiker-Ztg, 1958, **82**, № 7, 222—223 (нем.)

Установка включает потенциометр для наложения напряжения на ячейку, микроамперметр, электрохим. ячейку с 2 Pt-электродами, разделенными стеклянной пластинкой, и 2 бюретки (для р-ра Фишера и р-рителя — метанола). Титруемый р-р перемешивается с помощью магнитной мешалки. Ю. Плесков

70716. **Прибор для определения кремния, содержащегося в ацетилене. Кан Искра, Сон Се Гвон,** Хвахак ка хвакак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1958, **2**, № 1, 55 (кор.)

Прибор представляет собой воздушно-ацетиленовую горелку, камеру сгорания и абсорбер с конц. HCl, через который продукты сгорания протягиваются водоструйным насосом. Присутствующие в ацетилене соединения Si сгорают до SiO_2, последний частично оседает на стенках камеры сгорания, а остальное поглощается в абсорбере. После сжигания камеру сгорания промывают HCl, которую вместе с HCl из абсорбера упаривают в Pt-тигле. После прокаливания в тигле остается полученный SiO_2. Ли Мен-юн

70717. **Основы современной техники вольтовых** дуг. **Зорбе** (Grundlagen moderner Lichtbogentechnik. Sorbe Günter), Chem. Labor und Betrieb, 1957, 8, № 11, 451—460 (нем.)

Приведена краткая характеристика различных типов вольтовых дуг для получения высоких т-р с целью использования их для плавления металлов и жаропрочных сплавов и проведения сильно эндотермич. хим. р-ций. Угольная дуга при силе тока 200 *а* позволяет получать т-ры до 4000° К. Т-ра разряда между W-анодом и Cu-катодом с продуванием азота для предотвращения окисления электродов при силе

тока 500 *а* и длине дугового промежутка 20 *мм* составляет 7000° K. Т-ра разряда угольной дуги внутри полости водяной струи при силе тока 1500 *а* достигает 52 000° K. Рассмотрены вопросы, связанные с выбором материала и изоляторов для изготовления дуг, и способы измерения т-ры разряда. В. Лыгин

70718. **Новый генератор двойной дуги для спектрохимического анализа. Хуан Бун-ли,** Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 348—352

Описана схема новой двойной дуги для спектрального анализа летучих элементов, отличающаяся от ранее описанных параллельным соединением дуг, возможностью их раздельного регулирования и возбуждением спектров в разряде конденсатора низкого напряжения. При этом характер разряда может изменяться от дугового до искрового, что позволяет определять некоторые металлоиды (серу, галогены и т. д.). Приведены подробные результаты испытаний устройства при разных режимах работы и эскиз применявшихся электродов. По предварительной оценке погрешности анализов получена величина среднеквадратичного отклонения отдельных опытов 7,6—11,9%, что лучше достигнутых ранее результатов.
В. Дианов-Клоков

70719. **Установка для детального изучения кривых затухания фосфоресценции длительностью более 0,1 секунды. Пилипович В. А., Свешников Б. Я.,** Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 1, 116—118

Описана простая установка, позволяющая с высокой степенью точности воспроизводить кривые затухания люминесценции в интервале длительности затухания от 0,1 сек. до нескольких минут при изменении интенсивности свечения в 10^7 раз. Исследуемый образец помещается в термостат, расположенный между двумя оптич. затворами, один из которых находится перед осветителем с Hg-лампой типа СВДШ-250, а другой — перед фотоэлектронным умножителем типа ФЭУ-19. Затворы срабатывают последовательно, что обеспечивает разделение процессов возбуждения и высвечивания и исключает возможность попадания возбуждающего света на регистрирующее устройство. Устройство для смены нейтр. фильтров перед фотоумножителем позволяет расширить диапазон измеряемых интенсивностей. Электрич. сигнал с фотоумножителя подается на вход усилителя постоянного тока (коэф. усиления по току ~ 20 000) и записывается шлейфовым осциллографом типа МПО-2 на стандартную кинопленку. Для облегчения расшифровки осциллограмм предусмотрен отметчик времени, который наносит на пленку в процессе записи масштабную сетку. Описанная установка может быть использована для изучения кинетики фосфоресценции органич. люминофоров, для исследования процесса затухания фосфоресценции многих кристаллофосфоров, кинетики хемилюминесценции, а при незначительной переделке — для изучения кинетики некоторых фотохим. р-ций. Приведена подробная электрич. схема усилителя и отметчика времени. Л. Абрамович

70720. **Техника лабораторных исследований выщелачивания под давлением. Уоррен** (Laboratory pressure leaching technique. Warren I. H.), Austral. J. Appl. Sci., 1957, 8, № 4, 317—322 (англ.)

Описан реактор для исследования выщелачивания руд в кислой или щел. среде при т-рах до 250° и давл. ⩽ 50 *кг/см²*. Реактор емк. 750 *мл* изготовлен из нержавеющей стали и снабжен устройствами для нагревания и контроля т-ры с точностью ± 0,15°, турбомешалкой с внешним приводом, регулятором, обеспечивающим постоянство давления протекающего газа, и вентилем для отбора проб. А. Лихтер

70721. **Колонны с насадками, обладающие очень высокой разделительной способностью. Грейн** (Füllkörperkolonnen extremer Trennleistung. Grein F.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 14, № 5-6, 380—383 (нем.)

Исследована перегонка смеси *н*-гептана и метилциклогексена в адиабатич. колонках, заполненных проволочными насадками из нержавеющей стали в виде сеток или спиралей, при скорости перегонки 1—400 *см³/час*. Колонка работала непрерывно 32 дня. Кривая зависимости числа теоретич. тарелок на 1 *см* от скорости перегонки проходит при скорости ~ 20 *см³/час* через максимум, особенно резкий для сеточных насадок. При скорости 153 *см³/час* наблюдается перегиб, который соответствует, вероятно, переходу от ламинарного к турбулентному течению пара. Опыты показывают, что колонка высотой 5 *м* может иметь 1000 теоретич. тарелок. Б. Анваер

70722. **Условия работы с платиновыми приборами. Рём** (Richtiges Arbeiten mit Platingeräten. Röhm Manfred), Chem. Labor und Betrieb, 1958, 9, № 4, 144—148 (нем.)

Рассмотрены с точки зрения сохранности Pt-сосудов при лабор. работах основные свойства Pt, методы очистки поверхности, устойчивость по отношению к к-там, галоидам, P, As, Si, щел. и солевым расплавам, возможность образования сплавов с другими металлами. Восстановительное пламя не столь вредно для Pt, как предполагалось до сих пор: углерод действует на Pt с заметной скоростью лишь вблизи ее т-ры плавления. Происходящее при этом разрушение поверхности устраняется путем накаливания в окислительной среде. Б. Анваер

70723. **Термический преципитатор для непрерывного отбора проб аэрозоля. Орр, Мартин** (Thermal precipitator for continuous aerosol sampling. Orr Clyde, Martin Roy A.), Rev. Scient. Instrum., 1958, 29, № 2, 129—130 (англ.)

Описана конструкция преципитатора, в котором аэрозоль движется от периферии к центру между поверхностями, одна из которых нагревается электрич. сопротивлением, а другая охлаждается водой. Аэрозоль осаждается на бумажной или пластмассовой ленте, непрерывно передвигаемой с помощью мотора. Плотность прилегания ленты к охлаждаемой поверхности достигается наличием кривизны поверхностей, которая выбрана такой, чтобы зазор между поверхностями оставался равным 0,5 *мм*. Осаждение происходит в зоне диам. 7,6 *см* при скорости потока 1 *л/мин*. С. Янковский

70724 П. **Детектор эпитермальных нейтронов. Титл** (Epithermal neutron detector. Tittle Charles W.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2769915, 6.11.56

Предложен детектор, обладающий повышенной эффективностью регистрации нейтронов с энергией от 0,2 до нескольких сот *эв* и сравнительно мало чувствительный к α-, β- и γ-излучению, быстрым и тепловым нейтронам. Прибор представляет собой сцинтилляционный счетчик, фосфор которого окружен кожухом из фольги, сделанной из элемента, подвергающегося р-ции (*n*γ) с резонансными пиками в рассматриваемой области энергий нейтронов. Назначение фольги — поглощение эпитермальных нейтронов и γ-излучения заключенного в ней фосфора. Одновременно фольга является отражателем света. Сцинтилляционный счетчик окружен защитой от γ-лучей (слой Pb, W). Слой γ-защиты в свою очередь окружен наружным кожухом — слоем защиты от тепловых нейтронов из материала с большим сечением поглощения для тепловых и относительно малым се-

чением для эпитермальных нейтронов (Cd, Gd). γ-Защита, помещаемая между наружным (от тепловых нейтронов) и внутренним (от эпитермальных) кожухами, не пропускает к счетчику как γ-излучение от внешних источников, так и то, которое возникает при поглощении тепловых нейтронов в наружном защитном слое. Г. Радзиевский

70725 П. Метод и прибор для приготовления радиоактивных источников. Льюис (Technique and apparatus for radioactive source preparation. Lewis Lloyd G.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2760887, 28.08.56

Описан прибор для равномерного нанесения радиоактивного в-ва на подложку путем выпаривания р-ра. К подложке из листового материала (слюда, металлич. фольга) при помощи спец. зажимного устройства прижат блок из тефлона, имеющий конич. отверстие, нижний диаметр которого соответствует размеру источника. В образовавшуюся полость помещают радиоактивный р-р и упаривают его, нагревая при помощи ИК-лампы. Для равномерности распределения радиоактивного в-ва по подложке последняя вместе с тефлоновым блоком вращается при помощи спец. привода, а на поверхность жидкости направляется под определенным углом струя воздуха. В. Левин

70726 П. Устройство для автоматического регулирования вакуума. Кусано Мицуо, Такита Гисукэ [Кабусики кайся мэйдэнся]. Японск. пат. 2141, 24.03.56

Автоматич. регулятор вакуума состоит из манометра Мак-Леода с электрич. контактом в капилляре и системы реле. Hg в манометре автоматически, через определенное время поднимается до постоянного уровня. Если при этом вакуум в системе оказывается хуже заданного, то замыкания контакта с Hg в капилляре манометра не происходит и реле включает вакуумные насосы, которые работают до достижения заданного вакуума (замыкание контактов в манометре). Ли Мен-юн

70727 П. Прибор для анализа жидкостей. Шваб, О'Коннор, Рил (Device for testing liquids. Schwab Louis, O'Connor George L., Riehle Fred W.) [The Union Central Life Insurance Co.]. Пат. США 2785057, 12.03.57

Предлагается портативный прибор для быстрого качеств. анализа жидкостей. Исследуемая жидкость приводится в соприкосновение с твердым реагентом, покрытым абсорбентом (вата, бумажная масса, древесина и т. п.). Абсорбент дозирует приток жидкости к реагенту, увеличивая тем самым чувствительность цветной р-ции. Реагентами могут служить подходящие твердые в-ва или нейтр. в-ва, пропитанные соответствующими реактивами. Наблюдения ведутся через прозрачную стенку прибора. При наличии эталонных образцов возможна также быстрая колич. оценка по интенсивности окраски. Конструкция прибора исключает возможность влияния атмосферных воздействий. Прибор может быть использован для анализа мочи и других жидкостей на сахар, глюкозу и др., для определения кислотности р-ров и т. п. Приведены чертежи и дано детальное описание всех узлов прибора. А. Шейнин

См. также: Аппаратура для исследования сверхтонкой структуры линий Hg 69731. Фотоэлектрич. поляриметр 69761. Прибор для получения цилиндрич. рентгеновских образцов 69850. Автоэмиссионный проектор Мюллера для исследования поверхностных структур 69878. Аппаратура для исследования процессов кристаллизации 69940. Вискозиметр с коаксиальным цилиндром 69962. Многоканальный сцинтилляционный γ-спектрометр 69970. Термодиффузионная делительная трубка 69985. Мембранный манометр с емкостным датчиком для измерения скоростей р-ций в газовой фазе 70078. Установка для исследования окислительно-восстановительных процессов 70250. Седиментометр 70280. Приборы для газовой хроматографии 70466. Автоматич. бюретка для колич. опред. углекислоты 27078Бх. Газоанализатор для опред. CO_2 27080Бх

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 70728—71003 **№ 21** **10 ноября 1958 г.**

II

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

70728. **Третичные аминоалкилкарбинолы и их производные. Часть VI. Стереохимия некоторых 1-фенил-1-(2′-пиридил)-пропенов-1 и некоторых 3-(третичноамино)-1-фенил-1-(2′-пиридил)-пропенов-1, содержащих дополнительные заместители. Адамсон, Барретт, Биллингхерст, Джонс** (Aminoalkyl tertiary carbinols and derived products. Part VI. The stereochemistry of some 1-phenyl-1—2′-pyridylprop-1-enes, and of some 3-(tertiary amino)-1-phenyl-1—2′-pyridylprop-1-enes carrying additional substituents. Adamson D. W., Barrett P. A., Billinghurst J. W., Jones T. S. G.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 312—324 (англ.)

Ранее (см. часть V, РЖХим, 1958, 4604) было показано, что УФ-спектры поглощения ряда *цис*-3-(третичноамино)-1-фенил-1-(2′-пиридил)-пропенов-1 (*цис*-I) (обозначения *цис*- и *транс*- здесь и далее относятся к взаимному положению азотсодержащих групп) напоминают стирол (один максимум при 250 *мμ*, спектр типа С), а спектры *транс*-I — винилпиридин (два максимума, 240 и 280 *мμ*, спектр типа В). Получены аналоги I — соединения типа (II—XVI), и изучены спектры их *цис*- и *транс*-форм (приведены кривые поглощения и таблицы длин волн). Разделение *цис-транс*-изомеров II—XVI производилось кристаллизацией оксалатов из спирта, а для IV, VI, X и XII — хроматографированием (ср. часть V). Определение конфигурации производилось либо по спектрам, либо по порядку вымывания при ионообменной хроматографии или легкости замыкания в производные пирроколина (*транс*-изомер вымывается первым, циклизуется труднее). Получением *цис*- и *транс*-II (а, б), имеющих соответственно спектры типов С и В, подтверждено высказанное ранее предположение, что метиленовая группа в R^2 независимо от наличия третичной аминогруппы является причиной пространственных препятствий, нарушающих копланарность двойной связи и ядра, находящегося в *цис*-положении к R^2. Аналогичными эффектами объясняются особенности спектров и других соединений. Спектры **III (а и б)** — промежуточного типа между В и С. *Цис*- и *транс*-формы **IV (а, б, в, г)** также дают сходные спектры промежуточного типа, так как пространственные препятствия для копланарности у *цис*- и *транс*-форм одинаковы. Спектры **V (а, б)** сходны со спектрами стереоизомерных **IV**. Спектры *цис*- и *транс*-**VIб** сходны и приближаются к типу В. Спектры *цис*- и *транс*-**VII (а, б, в)** сходны со спектрами соответствующих **I**. Для **VIII** получен только *цис*-изомер, имеющий спектр типа С. *Транс*-**XII (а, е)** и *транс*-**XIIIa** дают спектры нормального В-типа, спектры *цис*-**XII** и *цис*-**XIII** — промежуточного типа с преобладанием В. Это объясняется тем, что в дополнение к пространственным препятствиям, создаваемым R^2 для *цис*-пиридинового ядра, находящаяся в фенильном кольце CH_3-группа нарушает копланарность двойной связи и фенила. *Цис*-**X (а, б)**, наоборот, дают нормальный спектр С, *транс*-**X (а, б)** — модифицированный тип С из-за влияния R^6. Спектры *транс*- и *цис*-**IX**, -**XI**, -**XIV**, -**XV** и -**XVI** относятся соответственно к В и С типу. Спирты (**XVII—XXX**) получены из соответствующих кетонов с пиридил-2-литием или 2-(3-пиколинил)-литием, как описано ранее в части III (J. Chem. Soc., 1950, 1039). Ниже приводятся т. пл. в °С (из петр. эф.) для спиртов: **XVIIб**, 65; **XVIIIa**, 67—69; **XVIIIб**, 115; **XIXa**, 111; **XIXб**, 102; **XIXв**, 134; **XIXг**, 121; **XXб**, 158; **XXв**, 146; **XXIб**, 106 и 117 (диастереоизомеры); **XXIa**, 83; **XXIв**, 86; **XXIIв**, 124; **XXIIIa**, 81; **XXIIIб**, 115. Для спиртов **XXIV—XXX** ниже приводятся выход в %, т. пл. в °С свободного аминоспирта, т. пл. в °С оксалата (из спирта): **XXIVa**, 53, 106—107, 181—182 (из CH_3OH); **XXIVe**, 69, 111—112, 175—176 (из CH_3OH); **XXVa**, 56, 54—55 (из петр. эф.), 155—156; **XXVe**, 67, 104—105, 142—143; **XXVIд**, 60, 86—87, 163—164 (из CH_3OH); **XXVIe**, 80, 119—120, 118—119; **XXVIж**, 54, 85—86, 146—147 (из CH_3OH); **XXVIIa, 58, 107—108, 196° (полуоксалат, из CH_3OH)**; **XXVIII**, 65, 112—113, 147—149; **XXIX**, 74, 83—84, 146—147 (из сп.-этилацетата); **XXX**, 80, 120—121, 127—128 (из $CHCl_3$-этилацетата). Спирты дегидратировались нагреванием с 85%-ной H_2SO_4 (см. часть III). Ниже приводятся т. пл. в °С (или т. кип. в °С/*мм*) полученных олефинов и их оксалатов: *транс*-**IIa**, HCl-соль,

I-XVI XVII-XXX XXXI-XL

Неуказанные R везде H; **I** $R^2 = CH_2NR_7R_8$; **II**, **XVII**, $R^2 = CH_3$; **III** все R = H; **IV**, **X**, **IX**, **XXXVIII**, $R' = CH_3$, $R^2 = CH_2N<(CH_2)n$; **V**, **XVIII** $R' = R^2 = CH_3$; **VI**, **XX**, **XXXIX** $R' = C_6H_5$, $R^2 = CH_2N<(CH_2)n$; **VII**, **XXI**, **XL** $R^2 = CH(CH_3)N<(CH_2)n$; **VIII**, **XXII** $R^2 = CH(C_6H_5)N<(CH_2)n$; **IX**, **XXV**, **XXXII** $R^4 = CH_3$; $R^2 = CH_2N<(CH_2)n$; **X**, **XXIII**, $R^6 = CH_3$, $R^2 = CH_2N<(CH_2)n$; **XI**, **XXVI**, **XXXIII** $R^2 = CH_2N<(CH_2)n$; **XII**, **XXIV**, **XXXI** $R^5 = CH_3$, $R^2 = CH_2N<(CH_2)n$, **XIII**, **XXVII**, **XXXIV** $R^4 = R^5 = CH_3$, $R^2 = CH_2N<(CH_2)n$; **XIV**, **XXVIII**, **XXXV** $R^3 = (C_2H_5)$, $R^2 = CH_2N<(CH_2)_4$; **XV**, **XXIX**, **XXXVI** R^3 = *изо* = C_3H_7, $R^2 = CH_2N<(CH_2)_4$; **XVI**, **XXX**, **XXXVII** R^3 = *трет* = C_4H_9, $R^2 = CH_2N<(CH_2)_4$; Для всех **II — XL** буквенные индексы означают: **а** $R^3 = H$, $n = 4$; **б** $R^3 = Cl$; $n = 4$; **в** $R^3 = H$, $n = 5$; **г** $R^3 = Cl$, $n = 5$; **д** $R^3 = CH_3$, $R^2 = CH_2N(CH_3)_2$; **е** $R^3 = CH_3$, $n = 4$; **ж** $R^3 = CH_3$, $n = 5$

138 (из $CHCl_3$-эф.), —; *цис*-**IIа**, 110/0,5, —; *транс*-**IIб**, HCl-соль, 197—199, —; *цис*-**IIб**, 150—152/0,5, —; **IIIа**, 120—122/0,5, HCl-соль, 186—187 (из $CHCl_3$-эф.); **IIIб**, HCl-соль, 192—193 (из $CHCl_3$-этилацетата), —; *транс*-**IVа**, 55, 158—159, *цис*-**IVа**, 69—70, —; *транс*-**IVб**, —, 216; *цис*-**IVб**, —, 134—135; *транс*-**IVв**, 85—86, 175—176; *цис*-**IVв**, 100—102, 125; *транс*-**IVг**, —, 201—202; *цис*-**IVг**, —, 75—77; **Vа**, 126—128/0,5, —; **Vб**, 150—152/0,5, —; *транс*-**VIб**, 104—105, 151—152; *цис*-**VIб**, 110, 147—148; **VIв** (конфигурация не установлена), 91—92, —; *транс*-**VIIб**, —, 159—160; *цис*-**VIIб**, 200—204/0,3, —; **VIIIв**, 77—79, —; *транс*-**IXа**, —, 147—148; *цис*-**IXа**, —, 182—183; *транс*-**IXе**, —, 160—161; *цис*-**IXе**, 57—58, 174—175; *транс*-**Xа**, —, 158—160; *цис*-**Xа**, —, 152; *транс*-**Xб**, —, 140—141; *цис*-**Xб**, —, 175—176; *транс*-**XIд**, —, 173—174; *цис*-**XIд**, —, 181—182; *транс*-**XIе**, 59—61, 173—174, HCl-соль, 116—118; HBr-соль, 119—121, *цис*-**XIе**, —, 149—150; *транс*-**XIж**, —, 164—165; *цис*-**XIж**, —, 167—169; приведены т. пл. в °C оксалатов (из сп.): *транс*-**XIIа**, 160—161; *цис*-**XIIа**, 169—170; *транс*-**XIIе**, 168—169; *цис*-**XIIе**, 175—176; *транс*-**XIIIа**, 156—157; *цис*-**XIIIа**, 176—177; **XIV**, 153—154 (здесь и все последующие из сп.-этилацетата); *транс*-**XV**, 166—167; *цис*-**XV**, 168; *транс*-**XVI**, 164; *цис*-**XVI**, 174. Все синтезированные алкениламины исследованы с точки зрения их антигистаминной активности. Особенно активным оказался *транс*-**XIе**. Исходными в-вами служили кетоны (**XXXI**—**XL**), получавшиеся р-цией Манниха (ср. часть III). Ниже для них приводятся выходы в % и т. пл. в °C хлоргидратов (из сп.-этилацетата): **XXXIа**, 40, 134—135; **XXXIе**, 47, 150—152; **XXXIIа**, 55, 131—132; **XXXIIе**, 60, 169—170; **XXXIIIд**, 68, 168; **XXXIIIе**, 49, 170; **XXXIIIж**, 61, 177—178; **XXXIVа**, 45, 140—141; **XXXV**, 53, 118—120; **XXXVI**, 57, 167—168; **XXXVII**, 60, 157—158; **XXXVIIIг**, т. пл. 36—37° (из петр. эф.), хлоргидрат, т. пл. 175—176° (из сп.); **XXXVIIIа**, хлоргидрат, т. пл. 149—150° (из ацетона-сп., 3 : 1); **XXXVIIIб**, т. кип. 152—156°/0,1 *мм*. **XXXIXб**, т. пл. 97°, получен из бензил-*n*-хлорфенилкетона (Ber, 1922, 55, 3510) **XLв**, т. пл. 38° (из петр. эф.), **XLа** (т. кип. 126—130°/0,4 *мм*) получены из кротонофенона, а **XLг** (не подвергался очистке) из *n*-хлоркротонофенона (**XLI** (J. prakt. Chem., 1912, 86, 230). **XLI** (т. кип. 160—164°/16 *мм*) получен по методу, описанному ранее (Bull. Soc. chim. France, 1927, **41**, 843) для кротонофенона.

В. Потапов

70729. Применение асимметрического синтеза для определения конфигурации аминоспиртов и диаминов с двумя смежными асимметрическими углеродными атомами. Проштеник, Алаупович (Application of the asymmetric synthesis in the determination of the configuration of amino alcohols and diamines with two adjacent asymmetric carbon atoms. Proštenik M., Alaupović P.), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 3—4, 393—402 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Используя N-фталоил-аланилхлорид (**I**) и дибензиловый эфир *н*-тетрадецилмалоновой к-ты (**II**) в качестве исходных в-в в синтезе Боумана (Bowman R. E., J. Chem. Soc., 1950, 325), авторы получили гидробромид D-(—)-2-аминооктадеканона-3 (**III**), конфигурация которого вытекает из правила Каррера, Сейлена (Liebigs. Ann. Chem., 1938, 534, 247; РЖХим, 1953, 1608). Восстановление (некаталитическое) **III** или его оксима приводит соответственно к D-(+)-*эритро*-2-аминооктадеканолу-3 (**IV**) и D-(+)-*эритро*-2,3-диаминооктадекану (**V**). Конфигурация возникающего в ходе асимметрич. синтеза второго асимметрич. центра (C_3) определяется при этом правилом Крама (Cram D. J., Abdelhafez F. A., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5828). Описанные превращения открывают путь для определения конфигурации липоидных оснований — дигидросфингозина, некрозамина, фитосфингозина. К суспензии 0,084 *г-атома* порошка Na в 250 *мл* C_6H_6 прибавлен р-р 0,084 моля **II** в 250 *мл* C_6H_6 и после растворения Na (20°, 1—2 часа) 0,084 моля **I** в 150 *мл* C_6H_6. Через ~ 12 час. смесь вылита в воду, продукт р-ции извлечен C_6H_6, после его выпаривания растворен в 400 *мл* спирта, подвергнут гидрированию (2 × 3 *г* $Pd/BaSO_4$, 3550 *мл* H_2, 12 час., 20°, 750 *мм*). Продукт гидрирования растворен в 50 *мл* C_6H_6, причем в осадке получено 4,05 *г* тетрадецилмалоновой к-ты, а из фильтрата (хроматографирование на 150 *г* Al_2O_3) 35,1% (—)-2-фталимидооктадеканона-3, т. пл. 73—73,5° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —3,1° (*c* 11; хлф.). 7 ммолей последнего гидролизованы кипячением 10 час. с 30 *мл* лед. CH_3COOH и 25 *мл* 66%-ной HBr до **III**, выход 32,3%, т. разл. 170° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ —3,5° (*c* 3,4; пиридин); оксим **III**, выход 92%, т. пл. 123—124° (из этилацетата). 5 ммолей оксима помещены в гильзу экстрактора Сокслета, в колбе которого находился р-р 3 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* эфира (кипячение 50 час.). Эфирный слой насыщен HCl, причем получено 69,8% *эритро*-**V** · 2HCl, т. пл. 304—306° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{20}D$ +0,86° (*c* 2,69; абс. сп.). Восстановление оксима **III** в присутствии Pt (из PtO_2) привело к 45,9% *эритро*-**V** · 2HCl; дибензоильное производное, т. пл. 158—162° (из сп.); диацетильное производное, т. пл. 126—127° (из ацетонитрила); продукт конденсации с CS_2, т. пл. 88—89° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ —3,5° (*c* 2,6; абс. сп.). Кипячением (12 час.) 4,1 ммоля **III**, 1,5 *г* $LiAlH_4$, 500 *мл* эфира и 50 *мл* тетрагидрофурана получено 77,8% *эритро*-**IV** · HCl, т. пл. 177—179°, $[\alpha]^{20}D$ +2,2° (*c* 2,78; абс. сп.); N-бензоильное производное, т. пл. 108—109° (из ацетонитрила), $[\alpha]^{20}D$ —4,05° (*c* 2,47; хлф.); диацетильное производное, т. пл. 70—70,5° (из ацетонитрила); N-ацетильное производное (получено из предыдущего, 1-часовым действием спирт. 1 н. NaOH при 40—50°), т. пл. 121—122° (из ацетонитрила). Каталитич. восстановление **III** (как для оксима **III**) привело к 56,5% *эритро*-**IV** · HCl и 9,16% *трео*-**IV**, т. пл. 176—177°, $[\alpha]^{20}D$ —0,86° (*c* 2,77; абс. сп.); N-бензоильное производное, т. пл. 95—96° (из ацетонитрила). Серией сравнительных опытов показана более легкая N → O-миграция ацила (при нагревании со спирт. р-ром HCl) для *эритро*-**IV**, чем для *трео*-**IV**, что служит дополнительным подтверждением принятых конфигураций. Все т-ры плавления не исправлены.

В. Потапов

70730. Связь между конфигурацией и сопряжением у производных дифенила. Часть IX. Некоторые тетрахлорпроизводные с мостиком в положении 2,2′. Холл, Минхадж (The relation between configuration and conjugation in diphenyl derivatives. Part IX. Some tetrachloro-2 : 2′-bridged compounds. Hall D. Muriel, Minhaj Fatima), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4584—4591 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения производных дифенила: 2,7-дигидро-3,4 : 5,6-дибензоксепина (**I**), бромистого 2,7-дигидро-3,4 : 5,6-дибензазепиний-1-спиро-1‴-пиперидиния (**II**) и метилового эфира 3,4 : 5,6-дибензоциклогептадиен-3,5-карбоновой-1 к-ты (**III**), а также их тетрахлорзамещенных (**IV**—**VI**). Найдено, что несмотря на наличие атомов хлора в орто-положениях **IV**—**VI** обнаруживают сравнительно с **I**—**III** возрастание ε и батохромный сдвиг полосы сопряжения (ПС), тогда как у неимеющего мостика 2,4,2′,4′-тетрахлордифенила (**VII**) ПС едва заметна. Авторы делают вывод о важной роли мостика в в-вах типа **I**—**VI**, заключающейся в стабилизации сопряженной системы, так как конформация молекулы определяется преимущественно наличием мостика. Диметиловый эфир (**VIII**), 4,6,4′,6′-дифеновой к-ты (**VIIIа** к-та) получен этерификацией **VIIIа** CH_3OH в присутствии

H_2SO_4, т. пл. 160—161° (из бзл.); **диамид VIIIa**, т. пл. 246—247° (из хлф.). 4,6,4′,6′-тетрахлор-2,2′-*бис*-(оксиметил)-дифенил (**IX**) получен р-цией **VIII** и $LiAlH_4$, т. пл. 136—137° (из CCl_4). **IV** синтезирован дегидратацией **IX** в 50%-ной H_2SO_4, т. пл. 151—152,5° (из CH_3OH). 2,2′-дибромметил-4,6,4′,6′-тетрахлордифенил (**X**) получен р-цией **IX** и HBr, т. пл. 101,5—103,5° (из сп.). **V** синтезирован р-цией **X** и пиперидина в C_6H_6; дигидрат, т. пл. ~ 211—212° (из воды). 2′,4′,2″,4″-тетрахлор- 2,4 : 5,6-дибензоциклогептадиен- 3,5-дикарбоновая-1,1 к-та (**XI**) синтезирована из **X** и Na-малонового эфира, т. пл. 188—189° (разл.; из водн. сп.); диэтиловый эфир, т. пл. 140—141°. К-та (**XII**) получена декарбоксилированием **XI**, т. пл. 219—221° (из сп.); **VI**,

I, III, IV, VI, XII — II, V

I R = H, X = O; **II** R = H; **III** R = H; **X = > CHCOOCH₃**; **IV** R = = Cl, X = O; **V** R = Cl; **VI** R = Cl, X = > CHCOOCH₃; **XII** R = Cl X = > CHCOOH

т. пл. 159—160° (из CH_3OH). **VII синтезирован р-цией** 2,4-дихлорфенилмагнийиодида и безводн. Cu_2Cl_2, т. кип. 146°/2 *мм*, т. пл. 41—42° (из сп.). Часть VIII см. РЖХим, 1958, 45647.

А. Сергеев

70731. **Производные сульфеновых кислот. XXVIII. Ультрафиолетовые спектры диастереоизомеров, полученных реакциями сульфенилгалогенидов. Гавлик, Хараш** (Derivatives of sulfenic acids. XXVIII. Ultraviolet spectra of diastereomers obtained via reactions of sulfenyl halides. Havlik Anton J., Kharasch Norman), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1701—1703 (англ.)

Измерены УФ-спектры в абс. CH_3OH диастереоизомерных рацематов $CH_3CHXCH(CH_3)SAr$ (I), где X = Cl, Ar = 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$; X = CH_3COO, Ar = 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$; X = Cl, Ar = 2-NO_2-4-$COOHC_6H_3$; X = = CH_3COO, Ar = 2-NO_2-4-$COOHC_6H_3$, полученных при *транс*-присоединении 2,4-динитрофенилсульфенилхлорида или 2-нитро-4-карбоксифенилсульфенилхлорида к *цис*- и *транс*-бутену-2 (II) (получение I см. РЖХим, 1954, 25229; 1957, 22786). Спектры I (X = $OOCCH_3$) и I

Ia — Iб

(X = Cl) сходны. Полученные из *транс*-II соединения поглощают при более длинных волнах, чем полученные из *цис*-II. Вычисленная из сдвига максимумов разность энергий составляет 0,2—0,001 *ккал/моль*. Авторы считают, что в результате взаимодействия между ArS и X из *цис*-II и *транс*-II возникают предпочтительные конформации (Ia) и (Iб). Из-за бо́льшего удаления CH_3-групп **Ia** предпочтительнее, чем **Iб**; последняя форма требует меньшей энергии для перехода в возбужденное состояние, что и соответствует поглощению при более длинных волнах. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 70843.

В. Потапов

70732. **Основность и скорость алкилирования алифатических третичных аминов. Хюниг, Киссель** (Basenstärke und Alkylierungsgeschwindigkeit aliphatischer, tertiärer Amine. Hünig Siegfried, Kiessel Max), J. prakt. Chem., 1958, **5**, № 5—6, 224—232 (нем.)

Для выяснения пригодности третичных алифатич. аминов в качестве неалкилирующихся акцепторов протона в р-циях с протонным отщеплением определены основность и скорость алкилирования три-*н*-пропил-(**I**), ди-*н*-пропилизопропил-(**II**), *н*-пропилдиизопропил-(**III**), три-*н*-бутил-(**IV**), ди-*н*-бутилизобутил-(**V**), *н*-бутилдиизобутил-(**VI**), триизобутил-(**VII**), метилдициклогексил-(**VIII**) и триизопропанол-(**IX**)-аминов. Потенциометрич. титрованием $HClO_4$ в CH_3OCH_2-CH_2OH при 20° получены следующие величины p*K*: **I** 7,3; **II** 7,6; **III** 7,8; **IV** 7,5; **V** 6,8; **VI** 5,8; **VII** 4,4; **VIII** 8,2; **IX** 6,4. Резкое уменьшение основности при росте разветвления в ряду бутиламинов авторы объясняют увеличением при этом стерич. затруднений для перехода в четвертичное основание («В-напряжение» по Брауну). В случае пропиламинов, несмотря на усиление для них В-напряжения, оно перекрывается положительным индуктивным эффектом алкильных групп, возрастающим с разветвлением, что вызывает рост основности в ряду **I**—**III**. Алкилирование *трет*-аминов йодистым этилом в тетрагидрофуране при 50° не соответствует какому-либо кинетич. закону. Скорости р-ции близки в пределах 10% для всех аминов, кроме **I** и **IV**, превращающихся значительно быстрее. Это показывает, что скорость р-ции определяется не основностью, а наличием разветвлений. Полученные данные свидетельствуют о возможности использования **VIII** и **III** в качестве вспомогательных сильных оснований. Напр., при р-ции дициклогексиламина (**X**) с $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии **VIII** при 140° через 2 часа получают **VIII** с выходом 70% от превратившегося **X**. Впервые синтезированы **II**, **V** и **VI**. Нагреванием 0,35 моля *изо*-C_4H_9Br (**XI**) и 0,9 моля (*н*-$C_4H_9)_2NH$ в автоклаве (15 час., 80—100°, 30 *ат*) получен **V**, выход 58%, т. кип. 84,5—85,5°/12 *мм*; тетрафенилборат, т. пл. 124° (из *изо*-$C_5H_{11}OH$). Аналогично из 0,75 моля *изо*-C_3H_7Br (**XII**) и 0,9 моля (*н*-$C_3H_7)_2NH$ нагреванием (120°, 30 *ат*, 30 час.) получен **II**, выход 28%, т. кип. 45—45,5°/14 *мм*. Нагреванием 1,94 моля (*изо*-$C_4H_9)_2NH$ и 1,04 моля C_3H_7CHO в присутствии скелетного Ni при 90° и начальном давлении водорода 65 *ат* за 8 час. получен **VI**, выход 58%, т. кип. 89—89,5°/20 *мм*; 3,5-динитробензоат, т. пл. 88—89° [из (*изо*-$C_5H_{11})_2O$]. **VII** получен из **XI** и водн. NH_3 (40 час., 100—100°), выход 36% (неочищ.), т. кип. 94—94,5°/33 *мм*. Из 1 моля (*н*-C_3H_7)NH (*изо*-C_3H_7) и 0,5 моля **XII** при 100—150° и 50 *ат* за 30 час. получен **III**, выход 9%, т. кип. 52/14 *мм*, 146—147°/750 *мм*.

А. Дулов

70733. **Этерификация *l*-ментола в концентрированной муравьиной кислоте. Видеквист** (The esterification of *l*-menthol in concentrated formic acid. Wideqvist Sigvard), Arkiv kemi, 1958, **12**, № 2, 123—129 (англ.)

Поляриметрически измерена скорость этерификации *l*-ментола в р-рах HCOOH при 25°. Р-ция при конц-иях воды 0,78—6,11 *M* необратима. Скорость р-ции подчиняется ур-нию первого порядка. Вода мало влияет на скорость р-ции, лишь несколько снижая наблюдаемую константу скорости k_1. В присутствии пиридина и ацетамида значение k_1 падает, что объясняется повышением конц-ии ионов $HCOO^-$ и уменьшением самоионизации молекул HCOOH. Хлорацетамид мало влияет на значение k_1, а ацетонитрил не изменяет скорости р-ции. В присутствии NH_4Cl, NaCl, KCl и KBr скорость р-ций возрастает, что объясняется не только солевым эффектом, но и влиянием молекул HCl, образующихся при сольволизе солей. В присутствии 0,03 *M* HCl скорость р-ции слишком велика для поляриметрич. измерений.

И. Моисеев

70734. **Свойства ангидрида и эфиров дифенилборной кислоты. Эйбел, Джеррард, Лапперт** (The properties of the anhydride and esters of diphenylboronous acid. Abel E. W., Gerrard W., Lappert M. F.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3833—3838 (англ.)

Гидролиз эфиров дифенилборной к-ты $(C_6H_5)_2BOH$ (**I**) обычно протекает с разрывом связи B—O. Это следует из того, что щел. гидролиз (2-часовое встряхивание с 20%-ным р-ром KOH) оптически активных $(C_6H_5)_2BOCH(CH_3)CH_2CH_2CH{\cdot}CH_2CH_2CH_3$ (**II**) (т. кип. 78°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4263, $[\alpha]^{20}D$ +7,26°) и $(C_6H_5)_2BOCH(C_6H_5)CH_3$ (**III**), т. кип. 100°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5271, $[\alpha]^{20}D$ —11,56°) протекает с сохранением конфигурации, а гидролиз *нео*-$C_5H_{11}OB(C_6H_5)_2$ (**IV**) (т. пл. 48°, т. кип. 110°/760 *мм*) не сопровождается перегруппировкой углеродного скелета неопентильной группы. Однако в 40%-ной HCOOH **III** гидролизуется с частичной рацемизацией, следовательно, наряду с разрывом связи B—O рвется также связь C—O. **II** реагирует с HBr по механизму S_N 2, т. е. с разрывом C—O-связи и обращением конфигурации. При действии BCl_3, *н*-$C_4H_9OBCl_2$ или $(н\text{-}C_4H_9O)_2BCl$ на *н*-$C_4H_9OB(C_6H_5)_2$ образуется $(C_6H_5)_2BCl$ (**V**) (выход 80, 98 и 43% соответственно, т. кип. 105°/0,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,6091). Аналогичным образом при действии BBr_3 на $C_8H_{17}OB(C_6H_5)_2$ или PBr_5 на *втор*-$C_4H_9OB(C_6H_5)_2$ получается $(C_6H_5)_2BBr$ (**VI**) (выход 79 и 19% соответственно, т. кип. 110°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,631). При гидролизе $[(C_6H_5)_2B]_2O$ (**VII**) образуется $(C_6H_5)_2BOH$ (выход 100%, $n^{20}D$ 1,5930); при действии на **VII** PCl_5 получен **V** (выход 75%, т. кип. 97°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,6093), при действии BBr_3 или PBr_5 на **VII** получен **VI** (выход 79 и 40% соответственно, т. кип. 132°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,635, d_4^{20} 1,364). Из трех изомерных бутиловых эфиров дифенилборной к-ты лишь *трет*-$C_4H_9OB(C_6H_5)_2$ взаимодействует с HCl (газ), давая *трет*-C_4H_9Cl и **I**, которая для удобства выделения превращена в **VII** (выход 98%). Аналогично из **III** получен **VII** (выход 96%). Р. Кудрявцев

70735. Реакции ионов *п*-нитробензолдиазония и диазотата с кислотой и щелочью. Льюис, Сур (The reactions of the *p*-nitrobenzenediazonium and diazotate ions with acid and base. Lewis Edward S., Suhr Harald), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 6, 1367—1371 (англ.)

Спектрофотометрически количественно изучено превращение борофторида *п*-нитробензолдиазония (**I**) в *анти*-диазотат под действием щелочи при pH 7—14 (фосфатные или боратные буферы, NaOH) и обратное образование соли диазония из *п*-нитробензолдиазотата Na (**II**) под действием к-ты в интервале pH 0—8 (цитратно-фосфатные буферы, H_2SO_4) при 20°. Р-ции характеризуются медленным достижением равновесия и экспоненциальным подходом к нему, что снижает точность измерений, несмотря на использование смесей реагентов, близких к равновесным. Для р-ции **I** константа скорости первого порядка k при pH 10—14 не зависит от pH, а в интервале pH 7—8,75 возрастает с ростом pH. Отношение k к конц-ии OH^- («константа» скорости второго порядка) в случае фосфатных буферов уменьшается с ростом pH. Предложена следующая схема р-ции: 1) $O_2NC_6H_4N^+$ (**III**) + + $OH^- \rightarrow$ *син*-$O_2NC_6H_4N_2OH$ (**IV**) (медленно); 2) **IV** + + $OH^- \rightarrow$ *син*-$O_2NC_6H_4N_2O^-$ (**V**) (быстро); 3) **V** → → *анти*-$O_2NC_6H_4N_2O^-$ (**VI**) (медленно). Авторы считают, что в области, где скорость зависит от pH, она определяется р-цией (1), а в независимой области р-цией (3). Энергия активации независимого от величины pH процесса, определенная из скоростей превращения **I** в боратном буфере (pH 10) при 5—25°, является относительно большой величиной (22,5 *ккал/моль*), что подтверждает вывод о том, что скорость этого процесса контролируется р-цией мономолекулярной изомеризации (3). При р-ции **II** → **I** четко различимы 2 стадии: быстрая, заключающаяся, по мнению авторов, в сдвиге равновесия **VI** + $H^+ \rightleftarrows$ *анти*-$O_2NC_6H_4N_2OH$ (**VII**), и затем очень медленная стадия, удовлетворяющая любому кинетич. закону и протекающая по ур-нию **VII** → **III** непосредственно или через стадии **VI** → **IV** → **III**. Невозможность на основании полученных данных рассчитать константу равновесия свидетельствует о наличии неучитываемой необратимой р-ции, возможно, образования незамещ. диазоокиси: **III** + $OH^- \rightarrow HOC_6H_4N_2^+ + NO_2^- \rightarrow$ $\rightarrow OC_6H_4N_2 + HNO_2$. А. Дулов

70736. Реакция диазосоединений с нитроолефинами. V. Направление присоединения двузамещенных диазосоединений к нитроолефинам. Парем, Серрес, О'Коннор (Reaction of diazo compounds with nitroölefins. V. The orientation of addition of disubstituted diazo compounds to nitroölefins. Parham William E., Serres Carl, Jr, O'Connor Paul R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 3, 588—590 (англ.)

Установлено направление присоединения дифенилдиазометана (**I**) при р-ции его с *п*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4CH{=}{=}C^{14}HNO_2$ (**II**). Р-цию **I** с **II** вели в C_6H_6 ~ 5 недель ~ 20°). Образующийся 3-нитропиразолин (**III**) подвергали обработке (см. схему). Получение бензойной

$NO_2H^{*}C$—$C(C_6H_5)_2$, $C_6H_5CH_2OC_6H_4$ (**III**) —(HCl, 80°; C_2H_5OH)→ $C_6H_5C^{*}$—$C_6H_4OCH_2C_6H_5$, C_6H_5, NH —(H_2; Pd)→

→ $C_6H_5C^{*}$—C_6H_4OH, C_6H_5, NH (**V**) —($KMnO_4$, OH^-; H_2O, 100°)→ $C_6H_5C^{*}$—COOH, C_6H_5, NH (**VI**) + $C_6H_5C^{*}OOH + CO_2$ (1515 *имп/мин*) (268 *имп/мин*)

к-ты (**IV**) с радиоактивностью, соответствующей вычисленной в предположении, что в состав **IV** входят атомы $C_{(4)}$ и C_5 из в-ва (**V**) доказывает, что атом N в **I** присоединяется к β-C-атому **II**, а не к его α-C-атому в противоположность присоединению CH_2N_2 и монозамещ. диазометанов к нитроолефинам. Строение **V** доказано превращением его в в-во (**VI**). При присоединении азота **I** к α-C-атому **II** C^{14} в **V** был бы в положении 3 и при исчерпывающем окислении **V** перешел бы в CO_2, а не в **IV**. Контрольные опыты показали, что небольшое внедрение C^{14} в CO_2 объясняется частичным декарбоксилированием **IV** в условиях окисления **V**. **II** синтезировали действием $C^{14}H_3NO_2$ (0,0163 моля) на *п*-бензилоксибензальдегид (0,0163 моля) в пропаноле (175 *мл*), содержащем 1,2 *г* NaOH и 40 *мл* этанола при 0°; **II** выделяли через 1,5 часа, смесь выливали в воду, подкисленную HCl при 0°; выход 83%, т. пл. 121—122° (из сп.). При проведении р-ции в метаноле или этаноле выходы **II** были 20—25% и 55—65% соответственно. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 26164. А. Рекашева

70737. Кинетика и механизм присоединения к олефиновым соединениям. Часть V. Продукты реакции между хлористым бромом и пропиленом в воде. Де-ла-Мар, Галандауэр (The kinetics and mechanisms of addition of olefinic substances. Part V. Products of the reaction between bromine chloride and propene in water. De La Mare P. B. D., Galandauer S.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 36—43 (англ.)

При р-ции BrCl (**I**) с пропиленом (**II**) в 1—3 *M* водн. HCl образуются 1-бром-2-хлорпропан (**III**), 2-бром-1-хлорпропан (**IV**), 1-бромпропанол-2 (**V**) и 2-бромпропанол-1 (**VI**) в соотношении **III** : **IV** = 54 : 46, **V** : **VI** = 79 : 21. Кол-во **V** и **VI** в продуктах р-ции составляет 70% при конц-ии HCl 1 *M* и падает до 50% при повышении конц-ии HCl до 3 *M*. Отношения **V** : **VI** и **III** : **IV** при этом не изменяются. Дихлорпропан или хлоргидрин не обнаружены. Кол-во бромпроизводных **II** составляет < 10% от кол-ва **V** и **VI**. Примерно эквивалентные кол-ва **III** и **IV** и отношение **V** : **VI** = 4 : 1 свидетельствуют, по мнению авторов, о том, что р-ция протекает с первоначальным образо-

ванием как карбониевого иона (А), так и бромониевого иона (Б). Продукты р-ции образуются при взаимодействии А и Б с водой, Cl^- или **I**. Из водн. р-ра после р-ции экстрагировали пентаном **III** и **IV** и после насыщения водн. р-ра сульфатом аммония эфиром извлекали **V** и **VI**. Обе фракции анализировались с помощью ИК-спектров, а также по скорости сольволитич. отщепления Br^- в щел. р-ре. Заведомый **III** получен при р-ции α-хлорпропионовой к-ты и $SOCl_2$ с последующим восстановлением $LiAlH_4$ и обработкой PBr_3, т. кип. 116—117°, $n^{25}D$ 1,4740. **V** получен гидратацией аллилбромида в H_2SO_4, содержащей $CuSO_4$, т. кип. 48—48,5°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,4772. **IV** получен бромированием (PBr_3) хлоргидрина, приготовленного гидратацией аллилхлорида в H_2SO_4 в присутствии $CuSO_4$, т. кип. 116—117°, $n^{25}D$ 1,4761. **VI** получен р-цией α-бромпропионовой к-ты с $SOCl_2$ и затем восстановлением $LiAlH_4$, выход 20%, т. кип. 45°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4740. Часть IV см. РЖХим, 1957, 71468. И. Моисеев

70738. Нуклеофильное бромирование ацетиленов. Зинн (Nucleophile Bromierung von Acetylenen. Sinn H.), Angew. Chem., 1957, 69, № 23, 754 (нем.)

Проведено сравнительное бромирование **толана (I)**, 4,4′-динитротолана (**II**), стильбена (**III**) и 4,4′-динитростильбена (**IV**) в среде лед. CH_3COOH при 68,5°. Р-ция протекает по второму порядку. Скорость присоединения брома уменьшается в ряду **III>II>I>IV**. Это подтверждает гипотезу нуклеофильного присоединения брома к полиацетиленам на основной стадии. По мнению автора, за нуклеофильной стадией присоединения брома следуют гомолитич. отщепление атома брома с расщеплением π-связи и радикальное образование дибромида (см. схему). А. Ясников

70739. Механизм и стереохимия присоединения двуокиси азота к олефинам. Бранд, Стивенс (Mechanism and stereochemistry of the addition of nitrogen dioxide to olefins. Brand J. C. D., Stevens I. D. R.), J. Chem. Soc., 1958, Febr., 629—638 (англ.)

Изучена р-ция присоединения NO_2 к циклогексену (**I**), 1-метилциклогексену (**II**) и циклопентену (**III**). Конфигурация продуктов р-ции изучалась путем их гидролиза до нитроспиртов и восстановления последних в аминоспирты известной конфигурации. При проведении р-ции **I** с N_2O_4 в среде $CBrCl_3$ (**IV**) + + эфир получены следующие продукты (выход указан в мол. %): 1-бром-2-хлорциклогексан (**V**), 30,9; 1-бром-2-нитроциклогексан (**VI**), 28,7; 2-хлорциклогексанол (**VII**), 27,7; 2-хлорциклогексилнитрат (**VIII**), 4,4; 1-нитроциклогексен (**IX**), 3,6; циклогексеннитрозит (**X**), 1,6; CCl_2NO_2 (**XI**), 3,1, и малые кол-ва нитрозилхлорида. По-видимому, первичный продукт р-ции, радикал $NO_2C_6H_{10}\cdot$ (**XII**), реагирует с **IV** с образованием **VI** и радикала $CCl_3\cdot$. Последний с NO_2 дает **XI** и радикал $CCl_3O^\cdot$, распадающийся на $Cl^\cdot$ и $COCl_2$. **I** и $Cl^\cdot$ дают $ClC_6H_{10}^\cdot$ (**XIIIa**), реагирующий с **IV** с образованием **V** и $CCl_3\cdot$, а с NO_2 с образованием $ClC_6H_{10}ONO$ (**XIIIб**), который в условиях р-ции гидролизуется в **VII** и окисляется в **VIII**. Р-ция **XII** с NO приводит к **X**, переходящему в условиях перегонки частично в **IX**. При р-ции **I** с NO_2Cl (**XIV**) в эфире получены следующие продукты (выход в мол.%): 1-хлор-2-нитроциклогексан (**XV**), 41,6; *транс*-1,2-дихлорциклогексан (**XVI**), 26,6; **VII**, 6,2; **VIII**, 6,4; 2-нитроциклогексанол (**XVII**), 5,4; циклогексен-3-ол (**XVIII**), 3,2; **X** (?), 7,6; 1-хлор-2-нитрозоциклогексан (димер) (?), 2,8. Образование **XV** объясняется взаимодействием **XII** с **XIV**, при котором образуются также $Cl\cdot$ и $NO_2C_6H_{10}ONO$. **I** и $Cl\cdot$ дают **XIIIa**, реагирующий с **XIV** с образованием **XIIIб**, претерпевающего затем вышеуказанные вторичные превращения. *Транс*-конфигурация **XVI** указывает на то, что он возникает не при взаимодействии **XIIIa** с **XIV**, а в результате обычного гетеролитич. хлорирования **I**. Возникновение **XVIII** авторы объясняют р-цией **I** с $Cl\cdot$ с образованием HCl и $C_6H_9\cdot$, который с NO_2 дает C_6H_9ONO и затем **XVIII**. Изучение конфигурации нитроспиртов, полученных из **I—III**, дало следующие результаты (указаны исходный олефин, реагент, инициатор, нитроспирт, % *транс*-присоединения): **I**, N_2O_4, NO_2, **XVII**, 58; **I**, **XIV**, NO_2, **XVII**, 62; **I**, **XIV**, Cl, **VII**, 62; **II**, N_2O_4, NO_2, 1-метил-2-нитроциклогексанол, 100; **III**, N_2O_4, NO_2, 2-нитроциклопентанол, 84. Для объяснения стереоспецифичности присоединения к **II** и нестереоспецифичности присоединения к **I** авторы принимают следующие допущения: 1) промежуточный радикал обладает пирамидальной конфигурацией при реакционном центре; 2) промежуточный радикал существует в конформации (**XIXa**) или (**XIXб**) с аксиальной NO_2-группой; 3) скорость конверсии кольца **XIXa** и **б** мала по сравнению со скоростью второй стадии р-ции присоединения; 4) когда R = CH_3, энергия **XIXб** значительно превышает энергию **XIXa** (1,3 отталкивание), чем и вызвана стереоспецифичность р-ции **II**. Нестереоспецифичность р-ции присоединения к **I** объясняется тем, что в случае R = H энергии **XIXa** и **XIXб** близки. В случае **III** промежуточный радикал, вероятно, имеет плоскостную конфигурацию, в которой предпочтителен подход второго NO_2-радикала со стороны, противоположной нитрогруппе, с образованием *транс*-аддукта. Л. Бергельсон

70740. Дезоксимеркурирование. Берг, Лей, Роджман, Райт (Deoxymercuration. Berg O. W., Lay W. P., Rodgman A., Wright G. F.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 2, 358—370 (англ.)

Исследована кинетика р-ции образования олефинов, р-ции дезоксимеркурирования (РД), при взаимодействии с HCl стереоизомерных α- и β-2-алкоксициклогексилмеркургалогенидов $ROC_6H_{10}HgX$, где R = α-CH_3 (α-I) при X = Cl, Br, J; R = β-CH_3 (β-I), α-C_2H_5, α-C_3H_7, α-*трет*-C_4H_9, α-$CH_3OC_2H_4$, α-H, при X = Cl, а также α- и β-2-метокси-1,2-дифенилэтилмеркурхлоридов (α-II и β-II) (везде α и β — обозначения для стереоизомерных форм, причем α-II получен из *цис*-стильбена, а β-II из *транс*-стильбена). Скорость РД α-I в 96%-ном водн. CH_3OH подчиняется ур-нию второго порядка, значения констант практически не меняются при переходе от X = Cl к Br и J. Скорость р-ции возрастает при переходе от водн. к безводн. р-ру CH_3OH. В безводн. C_6H_6 РД α-I протекает быстрее, чем в безводн. CH_3OH. Скорость р-ции падает при добавлении в р-р C_6H_6 воды. β-II реагирует в безводн. C_6H_6 медленнее, чем α-I. Вода, добавленная в кол-ве 0,75 моля на 1 моль II-β, ускоряет р-цию. В при-

сутствии 1 моля воды на 1 моль β-II скорость РД падает. РД β-II катализируется каломелью. Авторы полагают, что р-ция протекает через циклич. активный комплекс (III). РД α-I и β-II протекает быстрее, чем РД β-I и α-II, в случае которых образование цикла III затруднено. При РД α-II (в безводн. C_6H_6) получен только *цис*-стильбен без примеси *транс*-изомера, что свидетельствует о сохранении стереоспецифичности р-ции в этих условиях. Показано, что РД имеет место в безводн. CH_3OH под действием слабой к-ты — изопропилмеркаптана и в $CHCl_3$ под действием бензоилхлорида, при р-ции с которым α-II и β-II дают соответственно *цис*- и *транс*-стильбены. Уменьшение скорости р-ции I с HCl при повышении конц-ии воды в р-рах CH_3OH объясняется понижением при этом конц-ии недиссоциированных молекул HCl. В C_6H_6 небольшие кол-ва воды уменьшают кол-во димеризованных молекул HCl и тем самым повышают скорость р-ции, а большие кол-ва воды приводят к диссоциации HCl и снижают скорость р-ции. α-2-изопропоксициклогексилмеркурхлорид получен при р-ции ацетата ртути (0,01 моля) с циклогексеном (0,011 моля) в 30 *мл* изопропанола, выход 80%, т. пл. 94,8° (из сп.).

И. Моисеев

70741. **Озонирование. II. Влияние пиридина на озонирование $\Delta^{4,22}$-стигмастадиенона-3. Сломп, Джонсон** (Ozonolysis. II. The effect of pyridine on the ozonolysis of 4,22-stigmastadien-3-one. Slomp George, Jr, Johnson James L.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 915—921 (англ.)

Разработан метод контроля р-ции озонирования $\Delta^{4,22}$-стигмастадиенона-3 (I), основанный на измерении интенсивности ИК-полос при 6 μ (характерной для системы α, β-непредельного кетона в ядре) и при 5,82 μ (характерной для появляющейся в результате р-ции альдегидной группы). Установлено, что в присутствии пиридина озонирование проходит более избирательно, почти не затрагивая двойную связь в ядре, что позволило повысить выход 3-кетобиснор-Δ^4-холеналя-22 (II) до 90%. Авторы считают, что пиридин взаимодействует с диполярным ионом типа RC+H—OO−, возникающим в качестве промежуточного продукта при озонолизе, с образованием комплекса (III), распадающегося на II и N-окись пиридина (IV).

(III)

Выделить IV не удается, так как она при 20° взаимодействует с альдегидами, однако, образование IV подтверждено йодометрич. титрованием озонида, результаты которого показывают, что для разрыва Δ^{22}-двойной связи в присутствии пиридина требуется на 0,3 *экв* O_3 больше, чем в его отсутствие. Пиридин и IV образуют с O_3 комплексы типа C_5H_5N+—OOO−, которые обладают бо́льшей нуклеофильной активностью, чем сам O_3 и реагируют с альдегидной группой с образованием к-т. Этим объясняется, почему выход II является максимальным при применении 1 моля пиридина и снижается в присутствии избытка последнего. Восстановление озонида цинком следует проводить при низкой т-ре, когда комплекс IV с O_3 еще не реагирует с альдегидом. Роль Zn сводится к восстановлению не озонида, а комплекса IV с O_3, поэтому вместо восстановления цинком достаточно добавить к реакционной смеси CH_2O, $(CH_2O)_3$ или диметилсульфоксид, разрушающие комплекс (выход II соответственно 91,8, 75,9 и 77,2%). 10 *г* I в 250 *мл* CH_2Cl_2 и 2,37 *мл* пиридина озонируют при т-ре —80° (40,42 ммоля O_3), смесь добавляют к 12,5 *г* Zn-пыли (с одновременным добавлением 250 *мл* лед. CH_3COOH), перемешивают 2 часа при 20° и выделяют II, выход 93,8% (из технич. гексана), $[\alpha]D$ +83,5° (хлф.). Из маточных р-ров отгоняют с паром 2-этил-3-метилбутаналь (V), т. кип. 83—83,5°/7 *мм*, $[\alpha]D$ +37° (без р-рителя), $n^{23}D$ 1,4102, d_4^{20} 0,83; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 121,5—122°; семикарбазон, т. пл. 132—133°. V не дает кристаллич. оксима. Судя по ИК-спектру в остатке, не перегоняющемся с паром, присутствуют 3-кетобиснор-Δ^4-холеновая к-та (VI), 3-кето-20α-биснор-Δ^4-холеналь-22,2-этил-3-метилбутановая к-та (VII) и стероиды с раскрытым кольцом *A*. При проведении озонолиза I при т-ре —55° выход II уменьшается за счет образования VI даже при применении меньшего кол-ва O_3. При проведении озонолиза без пиридина выход II составляет 82%. Окислением V посредством $KMnO_4$ получают VII, т. кип. 105°/17 *мм*, $n^{25}D$ 1,4180; хлорангидрид, т. кип. 80—81,5°/75 *мм*, $n^{25}D$ 1,4276, d_4^{25} 0,957; анилид, т. пл. 125—126°; амид, т. пл. 133—134°. При пропускании воздуха через маточные р-ры после отделения II, подкисленные *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, выделяют наряду с VII неочищ. 2-этил-3-метилбутанол-1. При разложении озонида I посредством $SnCl_4$ выход II составляет 85,2%. Предыдущее сообщ. см. РЖХим, 1958, 46629.

Л. Бергельсон

70742. **Роль стереоэлектронных факторов в реакции присоединения сульфенилгалогенидов к норборнеолу. Куорт, Миллер, Найс** (Stereoelectronic factors in the addition of sulfenyl halides to norbornene. Kwart Harold, Miller Robert K., Nyce Jack L.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 887—893 (англ.)

Реакция норборнеола (I) с *о*- и *n*-нитробензолсульфенилхлоридами (II и III) приводит к соответственно *эндо*-3-хлор-*экзо* - 2-норбонил-*о*-нитрофенилсульфиду (IV) и к *n*-нитроизомеру IV (V), наряду с которыми образуется неидентифицированное масло (22% и 10%). IV и V идентифицированы хлорированием в среде CH_3COOH, в результате которого в обоих случаях образуются *анти*-7-*экзо*-2-дихлорнорборнан (VI) и *анти*-7-хлор-*экзо*-2-норборнилацетат (VIa). Поскольку ранее было установлено, что присоединение 2,4-динитробензолсульфенилхлорида (VII) к I приводит не только к нормальному аддукту, но и к нортрициклил-2,4-динитрофенилсульфиды (VIII), эти данные показывают, что образование VIII обусловлено не стерич. влиянием *о*-NO_2-группы, а электронным эффектом арильной группы в промежуточном катионе (IX).

IX ⇄ X

В случае присоединения VII этот эффект настолько сильно выражен, что приводит к делокализации соседней σ-связи, в результате чего IX переходит в ион нортрициклония (X). При определении дипольных моментов μ циклоалкиларилсульфидов получены следующие результаты (указаны соединение, найденный μ в *D* и значение μ в *D*, рассчитанное, исходя из предположения о диэкваториальной ориентации заместителей): циклогексил-2,4-динитрофенилсульфид, 5,88, —; *транс* -2 -хлорциклогексил-2,4-динитрофенилсульфид, 5,26, —; *эндо*-3-хлор- *экзо*-2-норборнил-2,4-динитрофенилсульфид, 5,41, 3,43; *эндо*-3-бром-*экзо*-2-норборнил-2,4-динитрофенилсульфид, 5,40, 3,43; *транс*-2-хлорциклогексил-*о*-нитрофенилсульфид (XI), 5,09, —; IV, 4,59, 3,32; *транс*-2-хлорциклогексил-*n*-нитрофенилсульфид (XII), 5,32, —; V 5,04, 3,48. По мнению авторов, расхождение в найденных и рассчитанных значениях μ для *транс*-норборнильных производных объясняется, с одной стороны, наличием некоторого кол-ва диаксиальной формы и, с другой стороны, нарушением свободного вращения арильного заместителя. V т. пл. 57,5—59,5°; IV, т. пл. 108,5—109,5° (из CCl_4). Кипяче-

нием II и III с избытком циклогексена (2 часа) синтезируют соответственно XI, т. пл. 103—105° (из сп.), и XII, т. пл. 66,5—67,5° (из сп.). Окислением 8,12 *г* V в 200 *мл* лед. CH_3COOH избытком 30%-ной H_2O_2 (100°, 2 часа) получают *эндо*-3-хлор-*экзо*-2-норборнил-*n*-нитрофенилсульфон, выход 86,8%, т. пл. 173,5—175° (из бзл.-CCl_4). В тех же условиях IV (5,4 *г*) дает *эндо*-3-хлор-*экзо*-2-норборнил-*о*-нитрофенилсульфон, выход 79,5%, т. пл. 123—125° (из циклогексана). Р-р 12,3 *г* V в 250 *мл* лед. CH_3COOH и 8 *мл* воды насыщают Cl_2, перемешивают 2 часа, выливают на лед, экстрагируют петр. эфиром. Разгонкой экстракта выделяют VI, выход 2,06 *г*, т. кип. 77—82°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5085, и вышекипящую фракцию (1,3 *г*), содержащую, судя по ИК-спектру, VIa. В тех же условиях из 57 *г* IV получают 9,43 *г* VI. Л. Бергельсон

70743. **Реакции 1,1-дигалоидциклопропанов с электрофильными реагентами. Метод внедрения углеродного атома между атомами, связанными двойной связью.** С к е л л, С а н д л е р (Reactions of 1,1-dihalocyclopropanes with electrophilic reagents. Synthetic route for inserting a carbon atom between the atoms of a double bond. S k e l l P h i l i p S., S a n d l e r S t a n l e y R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 78, 2024—2025 (англ.)

Показано, что 1,1-дигалоидоциклопропаны ф-лы $R_2CCR_2CX_2$ (I) (с кольцом, замыкающим первый и последний атомы C) при действии водн. р-ра $AgNO_3$ превращаются с раскрытием 3-членного цикла в 1-окси-2-галоидалкены-2 $R_2C{=}CXCR_2OH$ (II). Так, 2,2-дибромбицикло-[3,1,0]-гексан (III) при действии 1 моля $AgNO_3$ в воде образует 2-бромциклогексен-2-ол-1 (IV); в спирт. среде образуется смесь IV из соответствующего простого эфира. Аналогично 1,1-дихлорбицикло-[3,1,0]-гексан дает 2-хлорциклогексен-2-ол-1. Изобутилен, стирол, *цис*- и *транс*-бутены-2 при действии дигалоидкарбенов образуют соответствующие I: $R_2C{=}CR_2 + :CX_2 \rightarrow I$, которые далее могут быть превращены в II; таким образом, в результате этих р-ций как бы происходит внедрение группы CX между углеродными атомами, связанными двойной связью. Раскрытие цикла I происходит в результате электрофильной атаки Ag^+; протеканию этой р-ции способствует большое напряжение 3-членного кольца и стабильность образующегося алкильного катиона: $I \rightarrow R_2C{=}CBrC^+R_2 \xrightarrow{OH^-} II$. Скорость р-ции III в 200 раз больше, чем 2,2-дибромбицикло-[4,1,0]-гептана и моноциклич. I. Показана также стереоспецифичность р-ции с Ag^+, так как *цис*- и *транс*-изомеры 2-бром-2-хлорбицикло-[3,1,0]-гексана (а также 2-бром-2-хлорбицикло-[4,1,0]-гептана) реагируют с Ag^+ с разной скоростью. М. Вольпин

70744. **Циклопропен. I. Реакция эфиров 2-бромциклопропанкарбоновой кислоты с трет-бутилатом калия.** У а й б е р г, Б а р н с, А л б и н (Cyclopropene. I. The reaction of 2-bromocyclopropanecarboxylates with potassium *t*-butoxide. W i b e r g K e n n e t h B., B a r n e r s R o b e r t K., A l b i n J e r r y), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4994—4999 (англ.)

Необычная инертность брома в этиловом (I) и метиловом (II) эфирах 2-бромциклопропанкарбоновой к-ты (III) по отношению к реагентам, замещающим Br или отщепляющим HBr, обнаружена при попытке синтеза из I этилового эфира циклопропенкарбоновой к-ты (IV). Найдено, что I не реагирует ни с NaJ в ацетоне, ни со спирт. р-ром $AgNO_3$, перегоняется без разложения из хинолина; при действии на I $(C_6H_5)_3CNa$ в эфире наступает полимеризация. При кипячении 30 мин. I в *трет*-бутаноле (V) с эквимолярным кол-вом $(CH_3)_3COK$ (VI) происходит замещение Br на алкоксильный остаток, выход этилового эфира 2-*трет*-бутоксициклопропанкарбоновой к-ты (VII) 43%, т. кип. 76—78°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4288. Строение VII доказано: 1) щел. гидролизом его с образованием к-ты (VIII) с выходом 82%, т. пл. 88—89° (из петр. эф.), идентичной к-те, полученной гидролизом метилового эфира VIII, синтезированного из метилового эфира диазоуксусной к-ты и *трет*-бутилвинилового эфира; 2) кислотным расщеплением VII в CH_3OH с образованием $CHOCH_2CH_2COOCH_3$ (IX). VII имеет, по-видимому, *транс*-конфигурацию, так как не изменяется при продолжительном нагревании с VI в V, что свидетельствует об его устойчивости. Для выяснения механизма превращения I в VII проведена р-ция I и II с VI в $(CH_3)_3COD$ (V-d). Полученные VII и соответствующий метиловый эфир (X) имели согласно масс-спектрометрич. анализу следующий изотопный состав VII 4% d_0, 26% d_1, 69% d_2, 1% d_3; X 2% d_0, 18% d_1, 80% d_2. Непрореагировавший I не содержал D. Опыты обмена VII и X с V-d показали, что VII не обменивается за 30 мин. при ~ 20° в 0,62 н. р-ре VI в V-d; изотопный состав X после обмена при 80° в 0,35 н. р-ре VI в V-d за 30 мин. соответствовал 78% d_0, 22% d_1 и 0,5% d_2. Из этих данных следует, что большая часть D внедряется в молекулы VII и X не за счет обмена со средой. Это подтверждает 2-й из двух возможных механизмов исследуемой р-ции: 1) прямое замещение Br на алкоксильный остаток (при котором D не должен вступать в продукт р-ции), 2) отщепление HBr от молекулы I в первой стадии р-ции с последующим присоединением к образовавшемуся IV молекулы спирта по Михаэлю (продукт р-ции должен содержать 1 атом D в молекуле). Частичное внедрение 2-го атома D в молекулы алкоксиэфиров авторы объясняют быстрым обменом со средой водорода у $C_{(2)}$ в IV. Это предположение подтверждено тем, что в опытах с V-d полученный X был превращен в IX, содержащий большую часть D в альдегидной группе. Часть D из положения 1, по-видимому, вымывается в процессе кислотного расщепления. Таким образом, полученные данные говорят о высокой подвижности водорода у $C_{(2)}$ в IV, т. е. об ацетиленовом характере производных циклопропена. Авторы отмечают также чрезвычайную активность эфиров циклопропенкарбоновой к-ты в р-ции присоединения спирта по Михаэлю. I синтезировали либо бромдекарбоксилированием Ag-соли этилового эфира циклопропандикарбоновой к-ты (выход до 40%, т. кип. 76—81°/18 *мм*, $n^{25}D$ 1,4660), или действием диазоуксусного эфира на бромистый винил, выход 9%, т. кип. 183—186°; $n^{25}D$ 1,4663. II получали щел. гидролизом I до III (выход III 72%, т. пл. 66—67°) с последующим кипячением III 10 час. в CH_3OH с CH_2Cl_2 в кислой среде, выход II 87%, т. кип. 172—173°, $n^{25}D$ 1,4751. Дипольный момент (ДМ) в C_6H_6 1,82 D. Сопоставление этой величины ДМ с вычисленными для *цис*- и *транс*-изомеров приводит к выводу о *транс*-конфигурации II. X получали аналогично VII; выход 58%, т. кип. 192—195° (66—74/10 *мм*), $n^{25}D$ 1,4295, ДМ в C_6H_6 1,96 D. V-d, содержавший 81 и 94% D, получали 3—4-кратным обменом V с D_2O. А. Рекашева

70745. **Механизм карбонилметиленовых конденсаций.** **П а т а и, И з р а э л и, З а б и ц к и й** (Mechanism of carbonyl-methylene condensations. P a t a i S., I s r a e l i Y., Z a b i c k y J.), Chemistry and Industry, 1957, № 52, 1671—1672 (англ.)

Исследована кинетика конденсации бензальдегида (I) и анисового альдегида (II) с CH_2XY-соединениями, содержащими активную метиленовую группу (МГ), в бензилиденовые производные. Для конденсации альдегидов с умеренно активными МГ [диэтилмалонат (III)] необходимо присутствие основных катализаторов (ацетат пиперидиния). Соединения с очень активными МГ [малонитрил (IV), этилацетоацетат (V)] конденсируются при 40° в р-ре спирта с I и II без катализато-

ров. Р-ция с IV следует ур-нию второго порядка. В конденсациях III и V порядок р-ции < 2. Все стадии конденсации обратимы. Добавки очень малых кол-в $HClO_4$ ($4 \cdot 10^{-5}$ *M*) подавляют р-цию, а добавки H_2O, LiCl и $LiNO_3$ значительно ее ускоряют. Ингибирующее действие $HClO_4$ объясняется подавлением диссоциации CH_2XY и уменьшением конц-ии промежуточного активного карбаниона ^-CHXY. Соединений альдольного типа при конденсации не образуется. Предполагают, что р-ция протекает по схеме: $CH_2XY \rightleftarrows {}^-CHXY + H^+$; $ArCHO + {}^-CHXY \rightleftarrows ArCH(O^-)CHXY \rightleftarrows ArCH{=}CXY + OH^-$. А. Ясников

70746. Механизм конденсации Дарзана. Выделение двух промежуточных продуктов альдольного типа. Бальестер, Перес-Бланко (Mechanism of the Darzens condensation. Isolation of two aldol intermediates. Ballester Manuel, Pérez-Blanco David), J. Organ. chem., 1958, **23**, № 4, 652 (англ.)

Конденсацией *м*-нитробензальдегида и 2,4,6-триметоксифенацилхлорида, катализируемой ионами OH^-, при 0° в водн. диоксане получен $(CH_3O)_3C_6H_2COCHCH(C_6H_4NO_2)O$ (I), выход 98,8%, т. пл. 170—171°. В условиях, когда только незначительное кол-во исходных продуктов превращаются в I, выделены 2 промежуточных продукта альдольного типа: $(CH_3O)_3C_6H_2COCHCl\text{-}CH(OH)C_6H_4NO_2$ (II), т. пл. 163—164,5° и 111—112°, которые дают I с колич. выходом. Выделение II подтверждает механизм конденсации Дарзана по типу альдольного присоединения: $RR^1CHX + R^2R^3CO \overset{OH^-}{\rightleftarrows} RR^1CXC(OH)R^2R^3 \overset{OH^-}{\longrightarrow} RR^1CCR^2R^3O$ (III) и отвергает возможность образования промежуточного бирадикала $RR^1CHX \rightarrow RR^1C: \overset{R^2R^3CO}{\longrightarrow}$ III. И. Цветкова

70747. Изучение механизма поликонденсации 1,3-дихлорбутена-2 под влиянием катализаторов. Фриделя-Крафтса-Густавсона. 1. Клебанский А. Л., Саядян А. Г., Бархударян М. Г., Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 3, 569—574

Изучена поликонденсация 1,3-дихлорбутена-2 (I) в присутствии $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$. При действии $AlCl_3$ преимущественно образуются высокомолекулярные полимеры. В присутствии $FeCl_3$ и $ZnCl_2$ выделены димер I — 2,6,6-трихлор-5-хлорметилгептен-2 (II), продукт отщепления HCl от II — 2,6-дихлор-5-хлорметилгептадиен-2,5 (III) и низкомолекулярные полимеры $C_{16}H_{21}Cl_5$, $C_{40}H_{51}Cl_{11}$, $C_{68}H_{86}Cl_{18}$. Образование II протекает по схеме: $I + FeCl_3 \rightarrow CH_3CCl{=}CHCH_2^+ \cdot FeCl_4^- \overset{I}{\longrightarrow} CH_3C(FeCl_4)ClCH(CH_2Cl)CH_2CH{=}CClCH_3$ (IV) $\rightarrow$ II + $FeCl_3$. Строение II подтверждено озонированием до CH_3COOH, β-хлор-γ-дихлорвалериановой к-ты и HCl. II идентичен продукту соединения двух молекул I путем отщепления HCl под влиянием $FeCl_3$. III, вероятно, образуется за счет одновременного отщепления $FeCl_3$ и HCl от IV. При озонолизе III выделены CH_3COOH, HCl, хлорацетон, CO_2. II при поликонденсации в присутствии $FeCl_3$ дает III и полимерный продукт. Эти данные показывают, что р-ция поликонденсации протекает ступенчато с чередованием р-ции конденсации с молекулой I и отщепления HCl. Предложен механизм вулканизации полихлоропрена окислами металлов путем конденсации под влиянием образующихся хлоридов металлов. 254 *г* I кипятят 14 час. с 0,825 *г* $FeCl_3$, получено 9,2 *г* III, т. кип. 91—93°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,500, d_4^{20} 1,189; 18,2 *г* II, т. кип. 105—107°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,508, d_4^{20} 1,2824, и 25,3 *г* полимера. Фракционный состав полимера определялся путем их осаждения CH_3OH из бензольного р-ра. Среди продуктов озонирования полимера обнаружены CH_3COOH, CO_2 и смола неустановленного строения. И. Цветкова

70748. Диеновые углеводороды из непредельных спиртов. I. Каталитическая дегидратация кротилового спирта в дивинил. Горин Ю. А., Иванов В. С., Богданова Е. С., Пяйвинен Э. А., Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 1, 169—176

Изучена дегидратация кротилового спирта (I) в дивинил (II) над различными катализаторами при 300, 600 и 800° К. Приближенным термодинамич. расчетом р-ции дегидратации I определены следующие величины (указаны т-ра р-ции в °К, свободная энергия образования **I, II** и воды в *ккал/моль*, свободная энергия р-ции в *ккал/моль*, константа равновесия K_p, выход II в мол.%): 300, —16, 36,49, —54,62, —2,13, 36, 97,1; 600, 7, 47,21, —51,16, —10,95, 9816, ~100; 800, 22,5, 54,92, —48,65, —16,23, 27350, ~100. Показано, что для данной р-ции термодинамич. ограничений нет; уже при 27° (300° К) теоретически р-ция может протекать на ~100%. При понижении давления и повышении т-ры выход II увеличивается. Наиболее активный катализатор — дегидратирующий компонент катализатора С. В. Лебедева ($Б_2$) (выход II 88,5%). При этом наряду с II в жидкой фазе обнаружен $CH_3CH(OH)CH{=}CH_2$ (α-нафтилуретан, т. пл. 94°), образующийся в результате аллильной перегруппировки I. Низкий выход II в присутствии Al_2O_3 объясняется побочной р-цией изомеризации I в $CH_3CH_2CH_2CHO$ (III); III + I → $CH_3(CH_2)_3OH$ (IV) + $CH_3CH{=}CHCHO$ (V); IV → $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ (VI) + H_2O. Выход VI до 34 об.%. На катализаторе 2% Ta_2O_5 + 98% SiO_2 (VII) выход II достигает 83%. Исходя из этих данных, авторы предполагают, что получение II из C_2H_5OH и CH_3CHO над VII протекает через стадию образования I с последующей дегидратацией по схеме: $2CH_3CHO \rightarrow V + H_2O$; $V + C_2H_5OH \rightarrow I + CH_3CHO$; $I \rightarrow II + H_2O$. В. Райгородская

70749. Аномальный случай циклизации Дикманна. Банерджи, Датта, Багавант (A paradoxical case of Dieckmann cyclisation. Banerjee D. K., Dutta J., Bagavant G.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, **A46**, № 1, 80—93 (англ.)

При циклизации $C_2H_5OCOC_{(1)}H_2C_{(2)}H(COOC_2H_5)C_{(3)}H_2C_{(4)}H_2C_{(5)}H_2COOC_2H_5$ (I) под влиянием C_2H_5ONa (II) в зависимости от конц-ии ионов $C_2H_5O^-$ образуются либо 5-, либо 6-членные кетоэфиры. Так, при большой конц-ии II (моль на моль I) в C_2H_5OH I ионизируется за счет подвижных атомов H у $C_{(1)}$ или $C_{(5)}$ с образованием ионов $C_2H_5OCOC^-HCH(COOC_2H_5)CH_2CH_2CH_2COOC_2H_5$ (Ia) и $C_2H_5OCOCH_2CH(COOC_2H_5)CH_2CH_2C^-HCOOC_2H_5$ (Iб). Затем Ia циклизуется с образованием (III), а Iб с образованием (IV) или (V). Все стадии этой мономолекулярной р-ции обратимы, за исключением стадии Iб → V вследствие экранирования карбонила V. Поэтому V выводится постоянно из реакционной смеси и равновесие сдвигается в сторону образования V. С 1—2 молями II в неполярном р-рителе C_6H_6, т. е. при малой конц-ии $C_2H_5O^-$, р-ция ионизации I бимолекулярна; преимущественно образующийся в первой стадии Ia быстро циклизуется в III, Na-соль которого плохо растворима в C_6H_6 и поэтому постоянно выводится из сферы р-ции. Поэтому преобладающим продуктом в этих условиях является III. При средних конц-иях $C_2H_5O^-$ (0,25 моля II в C_2H_5OH) первоначально образуется III, который при достаточно долгом нагревании превращается в V. Так как во всех подобных р-циях этиловый эфир 1-карбэтокси-2-кетоциклопентилуксусной к-ты (VI) дает в конечном счете те же продукты р-ции, что и I (ИК-спектр), авторы предполагают, что I является промежуточным продуктом превращения VI в III и V. Предложена схема превращения VI в III: VI + $C_2H_5O^-$ → (VII) → $C_2H_5OCOCH_2CH_2CH_2C^-(CH_2COOC_2H_5)COOC_2H_5$ → $C_2H_5OCOCH_2CH_2CH_2C(CH_2COOC_2H_5){=}C(O^-)OC_2H_5$ → *A* →

$C_2H_5OCOCH_2CH_2CH_2C(C{-}HCOOC_2H_5){=}C(OH)OC_2H_5$ → → Ia → III. Для идентификации гидролизом и декарбоксилированием III и V превращались в (VIII) и (IX) соответственно. IX получен встречным синтезом; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 215—216° (разл.; из разб. CH_3COOH); метиловый эфир, т. кип. 94—96°/0,8 *мм*. Кипячением Na-производного этилового эфира IX (полученного циклизацией диэтилового эфира адипиновой к-ты) с $ClCH_2COOC_2H_5$ получен I, т. кип. 153—158°/0,8 *мм*, $n^{23}D$ 1,4390, и небольшое кол-во смеси III и IV, т. кип. 118—123°/1 *мм*. X был также получен из VI через III и IV с последующим гидролизом, декарбоксилированием, этерификацией при помощи CH_3OH и H_2SO_4 с выходом 90%. Из 9,6 *г* циклогексен-3-она в 6 *мл* лед. CH_3COOH и 80 *мл* спирта и 13 *г* KCN в 38 *мл* воды (—21°, 35 мин. и 12 час. при 0°) получено 5,4 *г* 3-цианоциклогексанона (XI), т. кип. 149—150°/17 *мм*; семикарбазон (СК), т. пл. 177—178° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 205° (из сп.-этилацетата). Из 2,7 *г* XI в 10 *мл* CH_3OH и 35 *мл* безводн. CH_3OH, насыщ. сухим HCl, получен (2 часа при —21°, 12 час. при 0°, 10 час. при т-ре кипения) метиловый эфир VIII (XII), выход 1,02 *г*, т. кип. 121—123°/16 *мм*, $n^{24}D$ 1,4590; СК, т. пл. 168° (из водн. CH_3OH). Гидролизом XII 6 н. HCl получена VIII; ДНФГ, т. пл. 202° (из этилацетата). XII получен также этерификацией VIII. 13 *г* диэтилового эфира α-ацетиладипиновой к-ты прибавляют (0°) по каплям к суспензии 2,2 *г* K в 50 *мл* толуола, выдерживают 12 час. (~20°), затем кипятят 12 час. с 10 *г* бромацетата и получают 8,6 *г* диэтилового эфира β-ацетил-β-карбэтоксипимелиновой к-ты (XIII), т. кип. 165—170°/1 *мм*. Кипячением

A; III, IV, VIII; V, VI, VII, IX

III R = R′ = $COOC_2H_5$, R″ = H; **IV** R = H, R′ = R″ = $COOC_2H_5$, V = R = R″ = $COOC_2H_5$, R′ = H, X = O; **VI** R = R′ = $COOC_2H_5$, R″ = H, X = O; **VII** = R = R′ = $COOC_2H_5$, R″ = H, X = O^- + + OC_2H_5; **VIII** R = R″ = H, R′ = COOH; **IX** R = COOH, R′ = = R″ = H, X = O

0,4 *г* Na, 7 *мл* сухого спирта и 6,1 *г* XIII (8 час.) подкислением и последующим кипячением с 5,3 *мл* CH_3COOH, 2,2 *мл* HCl и 1,5 *мл* воды (24 часа) получают IX. 0,06 моля Na, 0,24 моля спирта и 0,24 моля VI (3 часа, 100°) дают 52,8 *г* I. При 5-дневном нагревании выход I составляет 2,9 *г*, а выход IX 0,1 *г*. Кипячением 7,2 *г* I в 20 *мл* C_6H_6 с сухим II (из 0,6 *г* Na) (6 час.) получают кетоэфир, который после гидролиза и декарбоксилирования превращают в VIII. В аналогичных условиях 9,5 *г* VI с сухим II (из 1 *г* Na) и 8 *мл* C_6H_6 (8 час. 130—140°) образуют 1,3 *г* VIII. X и XII идентифицированы по ИК-спектрам.

В. Райгородская

70750. **Три типа оснований Шиффа, образованных аминокислотами, пептидами и белками с пиридоксалем и пиридоксаль-5-фосфатом. Кристенсен** (Three Schiff base types formed by amino acids, peptides and proteins with pyridoxal and pyridoxal-5-phosphate. Christensen Halvor N.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 99—105 (англ.)

Амины образуют с пиридоксаль-5-фосфатом (I) желтые шиффовы основания (II), λ(макс) 430 *мμ*, которые (РЖХим, 1957, 57043) имеют внутрикомплексную структуру. Кроме того, появляются продукты с λ(макс) 278—285 *мμ*, которые образуются, вероятно, путем гидратации II и имеют структуру карбиноламина (III). При р-ции I с пептидами и белками [*d*, *l*-аланилглицилглицин, лейцилглицилглицин (IV), бычий альбумин] появляются в первые минуты имины II, которые затем обратимо переходят в бесцветные продукты с $\lambda_{макс}$ 330 *мμ*. Полоса поглощения спектров при 1585 $см^{-1}$ указывает на C=C-связь, сопряженную с пиридиновым кольцом. Потенциометрич. титрованием имина из I и IV найдены pK_2^1 4,0; pK_3^1 6,4; pK_4^1 8,4. Поглощение при 330 *мμ* уменьшается при

II; III; V

подкислении и подщелачивании в соответствии с pK_2^1 и pK_3^1. Это указывает на то, что 3-оксипиридиновая структура находится в форме биполярного иона (V), который образуется также из амидов и эфиров аминокислот. Образование V авторы связывают с электронофильными свойствами амидных групп в полипептидах.

А. Ясников

70751. **Изомеризация насыщенных углеводородов. XVI. Изомеризация этил-β-C^{14}-циклогексана, катализируемая бромидом алюминия. Пайнс, Чжэнь Чжао-дун, Шоу** (Isomerization of saturated hydrocarbons. XVI. The aluminum bromide catalyzed isomerization of ethyl-β-C^{14}-cyclohexane. Pines Herman, Chen Chao-Tung, Shaw Alfred W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1930—1933 (англ.)

Исследована гомог. изомеризация этил-(β-C^{14})-циклогексана (I) в вакууме при 28 и 31° при катализе $AlBr_3$ в присутствии *втор*-C_4H_9Br (соотношение компонентов 100 : 1 : 1/3 соответственно). Сравнение выходов продуктов р-ции (в скобках даны средние цифры) этил-(α-C^{14})-циклогексана (II) (1,4%), 1,2-диметилциклогексана (III) (6,3%), 1,3-диметилциклогексана (IV) (19,6%), 1,4-диметилциклогексана (V) (10,3%) и 1,1-диметилциклогексана (6%), найденных методом изотопного разбавления, с выходами, рассчитанными из термодинамич. равновесия, показало, что IV и V образовалось меньше, а II и III больше равновесных кол-в. Полученные данные сопоставлены с работой (см. сообщение XV, РЖХим, 1957, 71483) по изомеризации I в гетерог. условиях. Образование малых

A

кол-в IV и V объясняется малым временем существования в гомог. р-ции промежуточно образующегося карбониевого иона, который вступает в р-цию с соседней молекулой быстрее, чем наступает сужение и расширение кольца. На гетерог. катализаторе образуются равновесные кол-ва IV и V, так как хемосорбция увеличивает продолжительность существования иона карбония. Образование избытка III связано с устойчивостью соответствующего карбониевого иона, вызванной гиперконъюгацией. Избыточное образование II объясняется быстрым 1—2 водородным сдвигом в циклогексилэтилкарбониевом ионе либо легкой изомеризацией последнего в промежуточный мостиковый карбониевый ион (*A*). Данные по распределению C^{14} показывают, что в ядре III, IV и V находится 9—11% C^{14}, что соответствует 12—15% от равновесного распределения, тогда как при гетерог. катализе в ядре было найдено до 80% C^{14}. Это различие, по мнению авторов, подтверждает предположение о разных лимитирующих стадиях изомеризации I при гомог. и гетерог. катализе.

Н. Высоцкая

70752. **О применимости обобщенной аллильной перегруппировки для определения процессов простой аллильной перегруппировки. Прево, Мижиньяк** (Sur l'emploi de la transposition allylique généralisée à la détermination des processus de la transposition

allylique simple. Prévost Charles, Miginiac Philippe), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 3, 431—433 (франц.)

Для уточнения механизма аллильной перегруппировки были изучены р-ции нуклеофильного замещения $RCHXCH=CHCH=CH_2$ (I) $RCH=CHCHXCH=CH_2$ (II) и $RCH=CHCH=CHCH_2X$ (III), где X = OH или Br и R = H или CH_3. При действии на II ($R = CH_3$) HBr получен исключительно бромид III, а при действии PCl_3 в пиридине — смесь хлоридов, содержащая следы II, 20% I и 80% III. При гидролизе III (X = Br) в присутствии $NaHCO_3$ выход алкоголей II (R = H, X = OH) 15%, III (R = H, X = OH) 85%, I ($R = CH_3$, X = OH) 75%, III ($R = CH_3$, X = OH) 25% и следы II ($R = CH_3$, X = OH). Конденсация III (X = Br, R = H) с C_2H_5MgBr приводит отчасти к образованию гептадиеновых производных III ($X = C_2H_5$); с примесью следов II главным продуктом этой р-ции является однако сложная смесь тетраенов C_{10} с сопряженными и несопряженными двойными связями, легко подвергающихся полимеризации. I (X = Br) дает с CH_3COONa в CH_3COOH ацетаты: ~ 60% I, 40% III и лишь следы II. При действии CH_3COOAg образуется смесь, содержащая только следы ацетата II. Факт образования по преимуществу соединений с сопряженными двойными связями и малые выходы продуктов строения II авторы объясняют слабым положительным зарядом у соответствующего мезомерного иона. В. Райгородская

70753. Механизм перегруппировки типа бензиловой кислоты. Хайн, Хейуэрт (The mechanism of the benzillic acid rearrangement. Hine Jack, Haworth Howard W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2274—2275 (англ.)

Перегруппировка бензила в бензиловую к-ту под действием щелочи протекает в диоксане-D_2O (2 : 1) на 85% быстрее, чем в диоксане-H_2O (2 : 1). Константы скорости при 49,5° составляют в случае H_2O $8{,}11 \cdot 10^{-5}$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$, в случае D_2O $14{,}91 \cdot 10^{-5}$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$. Различие в скоростях связано с бо́льшей основностью ионов OD^- сравнительно с ионами OH^-. На основании этого отвергаются механизмы перегруппировки, в которых перемещение протона считают стадией, определяющей скорость р-ции; наиболее вероятным авторы считают механизм, предложенный Инголдом (Ingold C. K., Ann. Rept. Chem. Soc., 1928, 25, 124; 1933, 30, 177). Л. Нейман

70754. Механизм термической перегруппировки фталата калия и карбоксилирования бензоата калия. Шорм, Ратуский (Mechanism of the thermal rearrangement of potassium phthalate and of the carboxylation of potassium benzoate. Sorm F., Ratusky J.), Chemistry and Industry, 1958, № 10, 294—295 (англ.)

Найдено, что перегруппировка фталата калия (I) в терефталат (II) при 400° на металлич. катализаторах в присутствии $K_2C^{14}O_3$ (III) сопровождается внедрением C^{14} в II в кол-ве, соответствующем 0,5 исходной радиоактивности III. В контрольных опытах по-

$$I \rightarrow \overset{\ominus}{C_6H_4}{-}COOK + K^+ + CO_2 \rightleftarrows \ominus C_6H_4{-}\underset{A}{COOK} + K^+ + CO_2 \rightarrow III$$

казано отсутствие изотопного обмена между II и III. Предложен механизм р-ции (см. схему). III выделяется из реакционной смеси в виде твердой фазы, что сдвигает равновесие вправо. При образовании II из эквимолярных кол-в бензойного ангидрида и III выделенные из реакционной смеси бензоат калия (IV) и II содержали соответственно $^1/_3$ и $^2/_3$ исходной радиоактивности III. Из этого следует, что IV претерпевает быстрый обмен с III и более медленное карбоксилирование. Учитывая, что в исследуемой р-ции образуется C_6H_6 в кол-ве, эквимолярном кол-ву II, данные, полученные с помощью C^{14}, приводят авторов к выводу, что в первой стадии р-ции IV отщепляет карбоксильную группу, образуя анион $C_6H_5^-$, который или вновь присоединяет COOK, или отрывает протон из пара-положения другой молекулы IV, образуя C_6H_6 и анион (*A*). Дальше р-ция идет согласно вышеприведенной схеме. А. Рекашева

70755. Изомеризация D-глюкозы-[1-C^{14}] в D- и L-сорбозу-C^{14} под действием сильнощелочной ионообменной смолы. Соуден, Томпсон (The isomerization of D-glucose-1-C^{14} to D- and L-sorbose-C^{14} by a strong base resin. Sowden John C., Thompson Robert R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 6, 1435—1437 (англ.)

Для выяснения вопроса о том, происходит ли при щел. изомеризации D-глюкозы (I) в сорбозу (II, DL + + D) расщепление гексозы на две молекулы триозы с последующей их рекомбинацией, проведены опыты изомеризации D-глюкозы-[1-C^{14}] в водн. р-ре на щел. ионообменной смоле (амберлит IRA-400) при 50°. Через 24 час. выделяли кристаллич. смесь DL- и D-II. Из последней получали смесь фенилозотриазолов, которые фракционной кристаллизацией разделяли на индивидуальные фенилозотриазолы D-II, L-II и DL-II. Для выяснения распределения C^{14} их разрушали по методам Бишопа и Пехмана (РЖХимБх, 1955, 4346; Liebigs Ann. Chem., 1891, 262, 265). Найдено следующее распределение радиоактивности *a* в процентах от исходной I: в D-II C_1 28%, C_2—C_5 9%, C_6 63%; в L-II C_1 56%, в C_2—C_5 6%, C_6 38%. Эти данные авторы объясняют тем, что превращение I в II идет, главным образом, путем внутримолекулярной изомеризации с промежуточным образованием 3,4-ендиолов (*А* и *Б*) типа $C^{14}H_2(OH)CH(OH)C(OH)=C(OH)CH(OH)CH_2OH$. *А* является мезо-формой и должен давать при дальнейшей изомеризации равные кол-ва D-сорбозы-[1-C^{14}] и L-сорбозы-[6-C^{14}]. Так как *Б* имеет D-конфигурацию при $C_{(2)}$ и $C_{(5)}$, *Б* должен превращаться в смесь D-сорбозы-[1-C^{14}] и D-сорбозы-[6-C^{14}]. Выходы D- и L-II согласуются с этим предположением. Отклонения в распределении C^{14} между C_1 и C_6 в D- и L-II от предполагаемого схемой связаны, согласно авторам, со вторичной изомеризацией. Обнаружение C^{14} в средних атомах II объяснено изомеризацией I с распадом на триозы. Малая *a* в C_2—C_5 указывает на незначительность этого процесса при щел. изомеризации. Авторы отмечают, что результаты исследования представляют первое надежное эксперим. доказательство образования 3,4-ендиолов при щел. изомеризации гексоз. Выделение D-фруктозы из маточного р-ра после кристаллизации II завершает эксперим. доказательства образования всех возможных гексоз при щел. изомеризации любой гексозы. Предложены модификации методов разрушения II, позволяющие увеличить выходы продуктов р-ции. А. Рекашева

70756. Изомеризация меченных C^{14} сахаров в сахариновые кислоты. Соуден, Блэр, Кьюнн (The isomerization of C^{14}-labeled sugars to saccharinic acids. Sowden John C., Blair Mary Grace, Kuenne Dorothy J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24 6450—6454 (англ.)

D-галактоза-C^{14} (I), лактоза-[1-C^{14}] (II), D-манноза-[1-C^{14}] (III) изомеризуются при смешении с водн. $Ca(OH)_2$ соответственно в α-D-галактометасахариновую к-ту (IV), α-D-изосахариновую к-ту (V) и α-D-глюкозосахариновую к-ту (VI). Атомы C^{14} в к-тах распределяются так: в IV 95% C^{14} находится в положении 2, в V 94% в 2а и в VI 57% в 2 и 39% в 2а. Обнаруженное распределение радиоактивности в продуктах перегруппировки I и II находится в согласии

с интрамолекулярным механизмом перегруппировки Нефа-Избела. Из **I** при р-ции с $Ca(OH)_2$ получен лактон **IV**, т. пл. 142—143° из (95%-ного сп.), $[\alpha]^{25}D$ —47,8°. Окислением **IV** H_2O_2 с последующей обработкой бензилфенилгидразином получен бензилфенилгидразон 2-дезокси-D-*трео*-пентозы, т. пл. 114—116° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ +12,5° (пиридин), которая содержит < 5% введенного C^{14}. Из лактона **IV** и *о*-фенилендиамина при нагревании (135°) получен 2-(D-*ксило*-1,3,4,5-тетраоксипентил)-бензимидазол, т. пл. 186—187° (из абс. сп.), $[\alpha]^{25}D$ +36° Окисление этого продукта $KMnO_4$ приводит к дигидрату бензимидазолкарбоновой-2 к-ты, т. пл. 174° (разл.), при декарбоксилировании которой при 140—195° получен бензимидазол, содержащий 95% C^{14}. Из **II** получен **V**, т. пл. 93—95° (из сп.-этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ +62°. При стоянии **V** в ацетоне с H_2SO_4 получен лактон 2,2а-О-изопропилиден-α-Г-изосахариновой к-ты (**VII**), т. пл. 56—57° (из эф.-петр. эф.). При окислении Na-соли **V** $NaJO_4$ получен HCHO, димедоновое производное, т. пл. 190,5—191,5° (из сп.-воды), который содержал 94% C^{14}. Формальдегид, полученный окислением **VII**, содержит всего 1,7% C^{14}. При перегруппировке 50 *г* **III** получено 1,5 *г* лактона **VI**, т. пл. 162—163° (из воды), $[\alpha]^{25}D$ +93,6°. Окислением **VI** эквивалентным кол-вом $NaJO_4$ получена CH_3COOH, которая содержит 96% C^{14}. Полученная CH_3COOH нагреванием с *о*-фенилендиамином и H_3PO_4 превращена 2-метилбензимидазол, т. пл. 175—176° (из 0,1 *M* NH_4OH), последний превращен в бензимидазол с содержанием 57% введенного C^{14}. При окислении **VI** $NaJO_4$ (4 *экв*) получен HCHO. Лактон **VI** конденсируется с *о*-фенилендиамином в 2-(1,4-ангидро-1-С-метил-D-*рибо*- тетраоксибутил)-бензимидазол, т. пл. 240—241° (из воды). Окислением его $NaJO_4$ получена бензимидазолкарбоновая к-та, содержащая 58% C^{14}, из которой получен бензимидазол, содержащий всего 2% C^{14}. Из реакционной смеси при перегруппировке **III** выделены хроматографией на силикагеле HCOOH, CH_3COOH и молочная к-та, содержащие C^{14}. Ацетонирование лактона **VI** приводит, по-видимому, к моноацетонпроизводному лактона 2,3-О-изопропилиден-2-С-метил-D-рибо (?)-пентоновой к-ты, т. пл. 62—63° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —38,4°.

А. Ясников

70757. Использование радиоактивных элементов. II. Расщепление 1,4-дибензоилтиосемикарбазида и 1,4-дибензоилсемикарбазида щелочью. Накаи, Сугии, Накао (The use of radioactive element. II. Decomposition of 1,4-dibenzoylthiosemicarbazide and 1,4-dibenzoylsemicarbazide with alkali. Nakai Risaburo, Sugii Michiyasu, Nakao Hideo), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 6, 576—579 (англ.)

С помощью C^{14} показано, что превращение 1,4-дибензоилтиосемикарбазида (**I**) в 3-фенил-5-меркапто-1,2,4-триазол (**II**) протекает через промежуточный 1-бензоилтиосемикарбазид (**III**), а не через 4-бензоилтиосемикарбазид. Действием на **I**-[1-карбонил-C^{14}] 10%-ного NaOH получен **II**-[3-C^{14}], мол. активность *a* которого равна *a* исходного **I**-C^{14}. Аналогичный механизм установлен для расщепления 1,4-дибензоилсемикарбазида (**IV**) 20%-ным NaOH до 3-фенил-5-окси-1,2,4-триазола (**V**). В обоих случаях небольшая *a* образующейся C_6H_5COOH (**VI**) объясняется побочной р-цией гидролиза промежуточных **III** или 1-бензоилсемикарбазида (**VII**). При действии 10%-ного NaOH **IV** дает **VI** и **VII**. **I**-C^{14} и **IV**-C^{14}синтезированы взаимодействием $C_6H_5C^{14}ONHNH_2$ (**VIII**-C^{14}) с C_6H_5CONCS (**IX**) или C_6H_5CONCO (**X**) соответственно. К р-ру 1,56 *г* **VIII**-C^{14} (полученного из $C_6H_5C^{14}OOC_2H_5$) в 36 *мл* абс. спирта при встряхивании прибавляют 1,5 *мл* **IX**, после выдержки 1 час при т-ре $\sim 20°$ охлаждают до $\sim 0°$ и отфильтровывают **I**-C^{14}, выход 82%, т. пл. 173° (из сп.), *a* 4,08 *μкюри/моль*. Аналогично из 1,37 *г* **VIII**-C^{14} и 1,47 *г* **X** в 14 *мл* диоксана получен **IV**-C^{14}, выход 79%, т. пл. 216—218° (из сп.-диоксана, 10 : 1), *a* 4,09 *μкюри/ммоль*. 2,18 *г* **I**-C^{14} и 20 *мл* 10%-ного NaOH кипятят в токе N_2 3 часа, подкисляют 10%-ной HCl, осадок сублимацией при 60—65°/7 *мм* разделяют на **VI**, выход 78%, *a* 0,08 *μкюри/ммоль*, и **II**-C^{14}, выход 62%, т. пл. 255—256° (из 50%-ного сп.), *a* 4,08 *μкюри/ммоль*. Аналогично р-цией 1,05 *г* **IV**-C^{14} с 10 *мл* 20%-ного NaOH получены **VI** (выход 0,65 *г a* 1,76 *μкюри/ммоль*) и **V**-[3-C^{14}] [выход 16,8%, т. пл. 315—317° (из сп.), *a* 4,06 *μкюри/ммоль*]; р-цией 1 *г* **IV** с 10 *мл* 10%-ного NaOH получено 0,47 *г* **VI** и 0,2 *г* **VII**, т. пл. 220—222° (из сп.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 75005.

Л. Нейман

70758. ω-Фторацетофенон. III. Реакция фторацетилхлорида с галоидзамещенными бензола. О механизме хлорирования боковой цепи хлористым сульфурилом. Бергман, Кальмус, Брейер (ω-Fluoroacetophenone. III. Reaction of fluoroacetyl chloride with halobenzenes. On the mechanism of side-chain chlorination by sulfuryl chloride. Bergmann Felix, Kalmus Abraham, Breuer Eli), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4178-4181 (англ.)

Видоизменив синтез ω-фторацетофенона (**I**) (РЖХим, 1956, 908) путем предварительной обработки FCH_2COCl (**II**) $AlCl_3$ в р-ре CH_2Cl_2 (6 час., 20°) с последующим прибавлением C_6H_6 (0°), авторы получили почти равные кол-ва **I** и ω-хлорацетофенона (**III**). Таким образом, галоидобмен у **II** хотя и совершается, но в значительно меньшей степени, чем у **I**, который в этих условиях превращается почти нацело в **III**. C_6H_5Cl с **II** дает в этих условиях *п*-хлор-ω-фторацетофенон (**IV**) и *п*, ω-дихлорацетофенон (**V**); C_6H_5F с **II** на холоду легко образует *п*, ω-дифторацетофенон (**VI**); C_6H_5Br на холоду с **II** не реагирует, C_6H_5Br и анизол с **II** (20°) дают неидентифицируемые смеси. *м*-Дифторбензол конденсируется с **II** с образованием 2,4, ω-трифторацетофенона (**VII**) без примеси соответствующего хлорпроизводного, что авторы объясняют образованием комплекса *A*, стабилизированного *о*-F-атомом. Однако при действии C_6H_5MgBr на **VII** вместо третичного карбинола получен дезоксибензоин, что свидетельствует

об отсутствии подобного комплекса. Нитрование **I** дает 3-нитро-ω-фторацетофенон (**VIII**). Хлорирование ацетофенона при помощи SO_2Cl_2 (**IX**) ($\sim 20°$) приводит к ~ 100%-ному образованию **III** за 2 часа; для хлорирования же **I** требуется 16 час. (20°); **IV** и **VI** хлорируются только при кипячении (5 час.); **VII** и **VIII** в этих условиях с **IX** не реагируют. Исключительная способность **IX** хлорировать не только CH_3-, но и CH_2F-радикал в α-положении к карбонилу, объясняется следующим механизмом р-ции: в первой стадии **IX** поляризует карбонильную группу с образованием циклич. енольного эфира и отщеплением HCl; во второй стадии цикл разрывается, а при этом положительно заряженный Cl становится в α-положение к карбонилу, а SO_2 отщепляется и образуется (**X**) (см. схему, где R — пара-замещенный фенил). Авторы считают, что возможно также нуклеофильное замещение при метиленовом углероде. В отличие от **IX**, оксалилхлорид и PCl_5 в подобные р-ции не вступают. Из 35 *г* C_6H_5Cl, 29 *г* **II**, 100 *мл* $C_2H_4Cl_2$ и 65 *г* $AlCl_3$ (РЖХим, 1956, 908) синтезированы **IV**, выход 24%, т. кип. 73—75°/0,4 *мм*, т. пл. 53—54° (из петр. эф.), и **V**, выход 3%, т. кип. 90°/0,4 *мм*. Обработкой 1 *г* **IV** с 5 *мл* **IX** (26°, 12 час. и кипячение 5 час.) получают **X**

(R = n-ClC_6H_4), идентифицированный в виде *бис*-2,4-динитрофенилгидразона (*бис*-ДНФГ), т. разл. 280°. 80 *г* $AlCl_3$ перемешивают 20 мин. с 300 *мл* $C_2H_4Cl_2$, декантируют, к р-ру прибавляют последовательно (0°) 18 *г* **II** в 60 *мл* $C_2H_4Cl_2$ и сразу же 25 *г* C_6H_5F в 60 *мл* $C_2H_4Cl_2$ (10 мин.), после перемешивания (0°, 10 мин.) выливают в конц. HCl со льдом и получают **VI**, выход 55%, т. кип. 85—90°/4 *мм*, т. пл. 50—51° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 210—211° [из $(CH_3CO)_2O$]. При кипячении 15 *г* **VI** с 35 *мл* **IX** (5 час.) получают **X** (R = *n*-FC_6H_4), выход 68%, т. кип. 84—88°/10 *мм*, т. пл. 33°; *бис*-ДНФГ (**XI**), т. пл. 295—296° (из пиридина-*н*-бутилацетата). **VI** бромируют (см. сообщение II РЖХим, 1956, 78198) в *n*,ω-дифтор-ω-бромацетофенон (**XII**), выход 65%, т. кип. 120—130°/14 *мм* (лакриматор). **XII** с NaJ в спирте образует (30 мин., 20°) *n*, ω-дифтор-ω-йодацетофенон (сильный лакриматор) т. пл. 42—45°. Обработкой **II** и $AlCl_3$ в CH_2Cl_2 *м*-дифторбензолом (30 мин. 0° и 30 мин. ~20°) синтезируют **VII**, выход 10%, т. пл. 62—63° (из лигр.); ДНФГ, т. пл. 182—183° (из *н*-бутилового спирта). Нитрованием 10 *г* **I** (32 *мл* конц. H_2SO_4, 10 *мл* конц. HNO_3, от —15 до —5°, 30 мин.) получают **VIII**, выход 66%, т. пл. 95—96° (из сп.). Строение **XI** доказано окислением H_2SeO_3 *n*-фторацетофенона в *n*-фторфенилглиоксаль путем сравнения ИК- и рентгеновских спектров их ДНФГ. **VIII** идентифицирован по УФ-спектру. В. Райгородская

70759. Кинетика бромирования некоторых ароматических аминов. Белл, Рамсден (Kinetics of the bromination of some aromatic amines. Bell R. P., Ramsden Eileen N.), J. Chem. Soc., 1958, Jan, 161—167 (англ.)

Измерены скорости чрезвычайно быстрых р-ций бромирования ароматич. аминов — N,N-диметиланилина (**I**) N,N-диметил-(*о, м, n*)-толуидинов (**II**, **III**, **IV**) и N,N-диэтил-(*о, м, n*)-толуидинов (**V**, **VI**, **VII**). В результате р-ции получаются монобромзамещенные. Авторы вели измерения в очень кислых р-рах (1—8 *M* H_2SO_4) и определяли конц-ию брома в ходе р-ции по окислительному потенциалу смеси. Начальные конц-ии были бром 0,003*M*, амины 0,05—0,03 *M*, т-ра 25°. С помощью спектрофотометра было установлено, что N,N-диалкилтолуидины не образуют комплексов с бромом в 6 *M* H_2SO_4 при достаточно малой конц-ии амина (0,01 *M*). Для диметиланилина граница отсутствия образования комплекса с Br_2 лежит ниже 0,01 *M*. Спектрометрически была также установлена константа равновесия $Br_2 + Br^- \rightleftarrows Br_3^-$, равная 17,8 для водн. р-ра и 13 для 6 *M* H_2SO_4. Скорость бромирования уменьшается с повышением кислотности среды в соответствии с уменьшением конц-ии свободного амина. Зависимость логарифма константы скорости бромирования от кислотности H_0 выражается прямой линией с тангенсом угла наклона, равным 1,2. Отличие экспонента от **I** объясняется влиянием среды и подтверждается тем, что р-ция в $HClO_4$ или в H_3PO_4 идет на 25—100% быстрее, чем в H_2SO_4 той же кислотности и прочих равных условиях. Для сравнения данных по различным аминам авторы вычислили константы скорости k_2' для кислотности $H_0 = -1{,}43$ (3,5 *M* H_2SO_4) и соответствующие бимолекулярные константы скорости k_2 (*л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$), учитывающие величину константы кислотной диссоциации катиона амина. Полученные значения $\lg k_2$ равны (при 25° и [Br^-] = 0,5): **I** 8,5; **II** 6,39; **III** 9,02; **IV** 8,30; **V** 5,98; **VI** 9,63; **VII** 8,80. Считая, что константа скорости бромирования имеет величину порядка 10^6—10^{10} *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$, авторы оценивают степень активации бензольного кольца диэтиламино- и диметиламиногруппами значением 10^{16}—10^{17}. **III** реагирует в 2 раза быстрее **I** благодаря присутствию CH_3-группы в орто-положении по отношению к месту атаки бромов. В **IV** CH_3-группа блокирует нормальное место атаки, и скорость бромирования резко понижена. **II** реагирует в 100 раз медленнее, чем другие диметиланилины, поскольку CH_3-группа в орто-положении препятствует образованию плоского хиноидного переходного комплекса. **VI** и **VII** несколько более активны, чем соответствующие диметильные соединения, но **V** реагирует в 4 раза медленнее, чем аналогичное диметилзамещенное, вследствие бо́льшего стерич. влияния этильных групп. А. Слинкин

70760. Отсутствие основного катализа в реакциях аминов с 1-замещенными 2,4-динитробензолами. Баннетт, Прунтт (Lack of sensitivity to base catalysis of the reactions of amines with 1-substituted-2,4-dinitrobenzenes. Bunnett Joseph F., Pruitt Kenneth M.), J. Elisha Mitchell Scient. Soc., 1957, 73, № 2, 297—303 (англ.)

Изучались р-ции пиперидина (**I**) с 2,4-динитройодбензолом (**II**), 2,4,4′-тринитродифениловым эфиром (**III**), 2,4-динитродифенилсульфоном (**IV**) и 2,4-динитрохлорбензолом (**V**) в 50%-ном водн. р-ре диоксана при 0°, а также анилина (**VI**) с **V** при 45,95° в том же р-рителе. Главным продуктом являются 2,4-динитрофенилпиперидин (**VII**) при р-ции с **I** и 2,4-динитрофениланилин (**VIII**) при р-ции с **VI**. **VII** и **VIII** определялись фотометрически при λ 380 и 365 *mμ* соответственно. Средние константы скорости 2-го порядка в *л моль*$^{-1}$*мин*$^{-1}$ равны: для **I** с **II** 0,22, с **III** 1,3; с **IV** 0,9; с **V** 0,83; для **VI** с **V** 0,024. Солевые эффекты незаметны. Р-ции **I** с **II**, **IV**, **V** и **VI** с **V** не ускоряются в 0,02—0,04 *M* р-ре NaOH. Отсюда следует, что отщепление протона от азота не происходит до или во время

A

стадии, определяющей скорость р-ции. Предполагается, что в первой медленной стадии образуется промежуточный комплекс (А), во второй быстрой — комплекс **А** реагирует с **I** с образованием **VII**. Р-ция **I** с **III** ускоряется 0,016 *M* NaOH на 14—29%. Возможно, что в этом случае отщепление протона происходит раньше разрыва связи C—X. Сравнивая свои результаты с результатами, полученными ранее, (РЖХим, 1957, 63383), авторы находят, что при 0° в 50%-ном водн. р-ре диоксана р-ция идет быстрее, чем в CH_3OH, для **V** в 7,1, для **II** в 8,1, для **IV** в 10,9, для **II** в 16 раз. В. Якерсон

70761. Действие щелочного раствора йода на ацетальдегид. Бос (Action of alkaline iodine solution on acetaldehyde. Bose Sameer), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 11, 825—829 (англ.)

При действии щел. р-ра йода на CH_3CHO (**I**) конкурируют две р-ции; окисление **I** до CH_3COOH и замещение с образованием CHJ_3 через промежуточную стадию непрочного соединения CJ_3CHO. На преобладание одного из двух направлений влияют разбавление, т-ра, конц-ии р-ров NaOH и J_2. На основании изучения р-ции в разных условиях автор предполагает, что замещение осуществляют ионы OJ^-, а окисление — молекулы HOJ. При большом разведении и избытке NaOH (что способствует образованию OJ^-) 98% **I** превращаются в CHJ_3. В случае недостатка NaOH конц-ия ионов OJ^- ничтожна и 99,3% **I** окисляется. А. Курсанова

70762. Механизм реакции ди-(2-хлорэтил)-сульфона (сульфона иприта) с аминокислотами. Франсис, Ричардс, Уэрмалл (The mechanism of the reaction between Di-(2-chloroethyl) sulphone (mustard gas sulphone) and amino acids. Francis G. E. Richards Denise E., Wormall A.), Biochem. J. 1957, **66**, № 1, 142—144 (англ.)

С помощью $(ClCH_2CH_2)_2SO_2$ (I), меченного D во всех положениях, показано, что при образовании CH_2CH_2-$N(R)CH_2CH_2SO_2$ (II) ($R = CH_3CHCOOH$ и $C_6H_5CH_2$-$CHCOOH$) из I и аланина и фенилаланина (в водн. р-ре при 37° в присутствии $NaHCO_3$ и при подщелачивании до pH 7,5 р-ром NaOH) группа $(-CH_2CH_2)_2SO_2$ теряет $\sim 1/4$ содержавшегося в ней D. Так как изотопный обмен связей C—D со средой в условиях опытов мало вероятен, то полученные данные авторы рассматривают как доказательство промежуточного образования из I дивинилсульфона (III), который затем присоединяет по двойной связи молекулу аминокислоты: $I \rightarrow (C^+H_2CH_2)SO_2$ (IV) $\rightarrow (CH_2{=}CH)_2SO_2$ (V) $+ 2H^+$; $V + RNH_2 \rightarrow II$. Потеря D при образовании II отвергает другой возможный механизм р-ции, согласно которому ион карбония IV непосредственно реагирует с аминокислотой, замещая в ней оба атома H аминогруппы. В этом случае II должен был бы содержать весь D исходного I. I синтезировали окислением иприта-d_8 H_2O_2 в CH_3COOH по методу, описанному ранее (РЖХимБх, 1957, 1593). А. Рекашева

70763. **Сравнительные скорости реакции органических галогенидов с Na-производными диалкилфосфористых кислот. Рудье** (Vitesses de réaction comparées des halogénures organiques sur les diesters phosphoreux sodés. Roudier Luc), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 25, 2296—2297 (франц.)

Изучено влияние т-ры, конц-ии и природы компонентов на скорость р-ции (СР) $(RO)_2PONa$ с галоидалкилами. За единицу СР была принята СР $(C_4H_9O)_2$-PONa (I) с C_4H_9Br (II). Установлено, что СР I в толуоле (III) с рядом галоидалкилов при конц-ии 0,4—1 н. в интервале т-р от 0—100° повышается в среднем в 2,3 раза за каждые 10°. В качестве галогенидов применяли C_2H_5Br (IV), C_4H_9J (V), $C_6H_5CH_2Cl$ в III при 23—35°, причем их влияние изучали в зависимости от первоначальной конц-ии I, вариировавшей от 0,5—1 н. Установлено, что lg СР равен 1,46 lg конц-ии. При действии 1 н. р-ров C_4H_9Cl (VI), II и V в III оказалось, что II в 125 раз более активен, чем VI, но в 3,8 раза менее активен, чем V. Кривая II имеет перегиб, кривая VI типична для р-ции второго порядка, а кривая V имеет порядок средний между первым и вторым. СР I в III с CH_3Br (VII), IV, C_3H_7Br, II, $C_5H_{11}Br$, $C_7H_{15}Br$ и $C_{11}H_{23}Br$ равны соответственно 3260, 4,5, 1,4, 1, 0,6, 1, 1. Все кривые имеют перегиб, кроме кривой VII. СР I с дибромидами $Br(CH_2)_nBr$ при $n = 1, 2, 3, 4$ соответственно равны 0,8, 3,5, 7, 3,9, причем все кривые имеют перегиб. Малая СР дибромида с $n = 1$ объясняется пространственными затруднениями, вызываемыми двумя близлежащими атомами Br. СР I с $(CH_3)_2CHBr$ (по сравнению со СР I с II) равна $3 \cdot 10^{-3}$; $(CH_3)_2CHCH_2Br$ $2{,}3 \cdot 10^{-2}$; $C_6H_5CH_2Cl$ 370; $CH_2ClCOOC_2H_5$ $3 \cdot 10^5$; $CHCl{=}CCl_2$ 710 (осмоляется); $CH_2{=}CHCH_2Cl$ 247; $CH_2{=}CHCH_2Br$ 280; $(CH_3)_3CJ$ $2{,}7 \cdot 10^{-3}$; *цикло*-$C_6H_{11}J$ $1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Последние два йодида образуют лишь олефины. Галоидаллилы дают только незначительные кол-ва нормального фосфоната, главным образом дифосфоната $(C_4H_9O)_2P({=}O)C_3H_6P({=}O)$-$(OC_4H_9)_2$. СР I, $(C_2H_5O)_2PONa$ и (*изо*-$C_3H_7O)_2PONa$ в III с II и IV относятся друг к другу как 1 : 1,3 : 0,54. Кривые имеют перегиб, СР I с VI и II (при конц-ии 1 н.) при 75—100° без р-рителя, в III, в н-C_4H_9OH и $HCON(CH_3)_2$ относятся друг к другу как 0,9 : 1 : 7,5 : 135. Р-ции I с VI в X строго второго порядка. СР определяли измерением конц-ии иона Br по методу Шарпантье-Фольгарда. В. Райгородская

70764. **Количественное исследование нитрования бензонитрила. Вибаут, Стрик** (Quantitative investigation of the nitration of benzonitrile. Wibaut J. P., Strik R. van), Recueil trav. chim., 1958, 77, № 4, 316—326 (англ.)

Состав продуктов нитрования бензонитрила (I) 100%-ной HNO_3 или смесью 100%-ной HNO_3 с 96%-ной H_2SO_4 (1 : 2) при 0, —9 и —20° определен по диаграммам точек затвердевания бинарных смесей *м*, *о*- и *п*-нитробензонитрилов (II, III и IV). Р-ция нитрования I за 1—3 часа проходит на 91—100%. Содержание в продуктах II, III и IV составляет соответственно (в %) для р-ции с HNO_3 при 0° 80,7, 17,1 и 2,0; при —9° 82,1, 16,1 и 1,6; при —20° 83,4, 15,4 и 1,4; для р-ции с $HNO_3 + H_2SO_4$ при 0° 83,4, 14,7 и 2,0; при —20° 86,5, 12,2 и 1,0. Результаты согласуются с данными Бейкера и др. (Baker J. W. и др., J. Chem. Soc., 1928, 426) и не подтверждают результатов Флюршейна и Холмса (Flurschein B., Holmes E. G., J. Chem. Soc., 1928, 2230). Обнаруженное уменьшение относительного содержания II с ростом т-ры количественно соответствует ур-нию Шеффера (Recueil trav. chim., 1926, 45, 522). Попытки ввести в IV вторую нитрогруппу не удались даже в жестких условиях. А. Дулов

70765. **Диссоциация гексаметилдиплюмбана. Лебр, Саже, Фойгт** (Dissociation de l'hexamésityldiplombane. Lesbre Michel, Satge Jacques, Voigt Daniel), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 4, 594—596 (франц.)

С целью выяснения влияния стерич. затруднений на диссоциацию гексазамещ. плюмбанов действием $PbCl_2$ на мезитилмагнийбромид в инертной атмосфере получен $[2,4,6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2]_3PbPb[C_6H_2(CH_3)_3\text{-}2,4,6]_3$ (I), т. разл. 235°. Мол. вес, определенный криоскопич. методом в C_6H_6, равен 596 (мономер 565), эбулиоскопич. методом в C_6H_6 631, в $CHCl_3$ 650, что указывает на значительную диссоциацию. Магнитная восприимчивость твердого I $\chi(\text{мол}) = (-543 \pm 10) \cdot 10^{-6}$, что соответствует 2,3% диссоциации, т. е. лежит в пределах возможной ошибки опыта, так что обнаружить наличие свободных радикалов-мономеров не удается. М. Дяткина

70766. **Фотолиз и пиролиз 2-пентанона-1,1,1-3,3-d_5. Мак-Несби, Гордон** (Photolysis and pyrolysis of 2-pentanone-1,1,1-3,3-d_5. McNesby J. R., Gordon Alvin S.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 261—264 (англ.)

Для проверки предположения о переходе H из γ- в α-положение метилалкилкетонов при их фотолизе определены выходы и изотопный состав продуктов разложения $CD_3COCD_2CH_2CH_3$ (I) после облучения его светом ртутной дуги. Опыты проводились при различной интенсивности облучения (ИО) в газовой фазе при 30—300° Разделение продуктов фотолиза проведено с помощью газовой хроматографии. Приведены продукт хроматографии, миним. и максим. выходы в мол.% в различных условиях т-ры и облучения: CO, 8,4—36; CH_4, 2,4—18,2; C_2H_6, 1—5; C_2H_4 (II), 22—50; $(CH_3)_2CO$ (III), 10—40; пропилен, 0—2,7; пропан, 1,4—6,0; бутан, 0—10; *н*-гексан, 0—3. Изотопный анализ проводили масс-спектрометрически. Найдено, что III при хроматографировании частично обменивает D на H, поэтому найденное отношение выходов III-d_6: III-d_5 несколько занижены. I в тех же условиях не обменивается. При переходе H из γ в α-положение должен образоваться только III-d_5 и эквимолярное кол-во C_2H_4. Установлено, что при фотолизе I образуются молекулы III, содержащие от 2 до 6 атомов D. При 35—150° преобладают III-d_6 и III-d_5. При 300° выход III-d_6 падает с 60 до 10 мол.%, а выходы III-d_4 и III-d_3 возрастают с 2—8 до 22—30 мол.%. Отношение выходов III-d_6 : III-d_5 при 30—150° больше единицы. Выходы III-d_5 превышают выходы III-d_6 только в опытах в присутствии *н*-гексана или $(C_2H_5)_2CO$. При 35° и низких ИО отношение выходов II : III = 1, но

превышает 2 при высоких ИО. При 150° и высоких ИО отношение II : III близко к 1 и резко возрастает при 300°. При 30—150° и высоких ИО II не содержит D в кратковременных опытах. Заметные кол-ва D найдены в II в продолжительных опытах при 150 и 300°. Из приведенных данных авторы делают вывод, что III образуется из радикалов CD_3COCD_2 (**IV**), отрывающих атомы D от I или атомы H от других доноров H. При 35° **IV** стабилен и не может отрывать H от других молекул. В этих условиях авторы предполагают взаимодействие возбужденной молекулы **I** с невозбуждённой, напр., в присутствии *н*-гексана (см. схему). Зависимость отношения выходов **II** : **III** от ИО

$$CD_3COCD_2CH_2CH_3^{*} \rightarrow CD_3C(OH)CD_2CH_2CH_2^{*} \xrightarrow{н\text{-}C_6H_{14}}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \times H\text{--------}CD_2CH_2\dot{C}H_2 \\ C_4H_9CH\text{---}H + O - \overset{|}{C}CD_3 \end{matrix} \rightarrow CD_3COCD_2H + C_2H_4 + н\text{-}C_6H_{14}$$

при 35° объяснена тем, что часть **II** образуется при столкновении двух возбужденных молекул **I**: $2CD_3COCD_2CH_2CH_3^{*} \rightarrow C_2H_4 + IV + CD_3C(OH)CD_2CH_2\text{-}CH_2^{*}$ (**V**), причем радикалы **IV** и **V** мало активны и выводятся из сферы р-ции при столкновении двух радикалов с образованием высококипящих продуктов. Из отношения выходов $CD_3H : CD_4$ при 35° (1,51) и 144° (1,11) сделан вывод, что энергия активации отрыва H радикалом $CD_3\cdot$ на 0,7 *ккал* меньше, чем отрыва D. Предполагается, что метан образуется не только из метильных радикалов. Пропилен образуется только при 150—300° и состоит на 95% из $CH_3H_6D_2$, что согласуется со следующим механизмом его образования: $\cdot CD_3 + I \rightarrow CD_3H + CD_3COCD_2\dot{C}HCH_3$ (**VI**); $VI \rightarrow \cdot CD_3 + CO + CH_3CHCD$. Пропан состоит из равных кол-в $C_3H_5D_3$ и $C_3H_6D_2$. Он образуется, согласно авторам, из радикалов $C_3H_5D_2^{\cdot}$, отрывающих с одинаковой скоростью атомы H или D. В тех условиях, когда **III** состоит на 60% из III-d_6, гексан состоит на 97% из $C_6H_{10}D_4$, а бутан только из $C_4H_5D_5$. Это согласуется с образованием гексана из двух радикалов $CH_3CH_2CD_2^{\cdot}$ и бутана по р-ции: $\cdot\dot{C}D_3 + \dot{C}D_2CH_2CH_3 \rightarrow CD_3CD_2CH_2CH_3$ и исключает образование бутана димеризацией $C_2H_5D\cdot$. Для сравнения проведен опыт пиролиза **I** при 478°. Продукты р-ции (в мол.%): CO (10) CH_4 (41): C_2H_4 (21), C_3H_6 (16), **III** (12). Изотопный состав и выходы продуктов согласуются со следующей последовательностью р-ций: $CD_3 + I \rightarrow CD_4 + CD_2COCD_2CH_2CH_3$ (**VII**); $VII \rightarrow CD_2CO\cdot + C_2H_2D_2 + CH_3^{\cdot}$; $\cdot CD_3 + I \rightarrow CD_4 + CD_3COC^{\cdot}DCH_2CH_3$ (**VIII**); $VIII \rightarrow \cdot CD_3 + \cdot COCDC_2H_5$; $\cdot CD_3 + I \rightarrow CD_3H + CD_3COCD_2\dot{C}HCH_3$ (**IX**); $IX \rightarrow \cdot CD_3 + CO + CH_3CHCD_2$; $\cdot CD_3 + I \rightarrow CD_3H + CD_3COCD_2CH_2\text{-}CH^{\cdot}$ (**X**); $X \rightarrow C_2H_4 + CD_3COCD_2$; $CD_3COCD^{\cdot}_2 + I \rightarrow CD_3COCD_3 + VIII$. А. Рекашева

70767. Реакции разложения перекисей гетероциклических диацилов. Часть III. 5-метил-1-фенил-1,2,3-триазол-4-карбонилперекись. Форд, Маккей (Decomposition reactions of heterocyclic diacyl peroxides. Part III. 5-methyl-1-phenyl-1 : 2 : 3-triazole-4-carbonyl peroxide. Ford M. C., Mackay Donald), J. Chem. Soc., 1958, March, 1290—1294 (англ.)

При распаде 5-метил-1-фенил-1,2,3-триазол-4-карбонилперекиси $(RCOO)_2$ (I) образуются радикалы $RCOO\cdot$, которые или распадаются сами, образуя $R\cdot$ и CO_2, или, как и $R\cdot$, отрывают водород от алкильных цепей р-рителя, стабилизируясь в виде RCOOH и RH. При распаде I в C_6H_5Br и в C_6H_5Cl образуются продукты замещения галоида ядра: $RCOOC_6H_5$. В $C_6H_5CH_3$ в присутствии O_2 распад I приводит к образованию $C_6H_5CH_2OOH$ (т. кип. 50—51°/0,01 *мм*, с трифенилметанолом образует бензилтрифенилметилперекись, т. пл. 82°). При распаде I в 3-метилбутаноне-2 образуется 3,3,4,4-тетраметилгексадион-2,5, т. кип. 70—80°/10 *мм*; тетрабромпроизводное, т. пл. 117,5° (из CH_3OH). I получен добавлением р-ра 5-метил-1-фенил-1,2,3-триазол-4-карбонилхлорида в CH_2Cl_2 при охлаждении к р-ру 2 н. NaOH в 30%-ной H_2O_2, выход 70%, т. пл. 167° (осажден петр. эф. из р-ра в CH_2Cl_2). Часть II см. РЖХим, 1958, 43365. В. Антоновский

70768. Окисление *цис* и *транс*-9,10-диарил-9,10-дигидрофенантрендиолов-9,10 тетраацетатом свинца. Изучение кинетики. Мориконн, Уолленбергер, О'Коннор (The lead tetraacetate oxidation of *cis*- and *trans*-9,10-diaryl-9,10-dihydro-9,10-phenanthrenediols. A kinetic study. Moriconi Emil J., Wallenberger Friedrich T., O'Connor William F.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 3, 656—661 (англ.)

Исследована кинетика окисления тетраацетатом свинца (**I**) 9,10-R,R-дизамещ. 9,10-дигидрофенантрендиолов-9,10, где R = H (**II**), *n*-толил (**III**), м-ксилил (**IV**), нафтил-1 (**V**), мезитил (**VI**), дурил (**VII**), изопропил (**VIII**). Скорость р-ции в р-ре 99,7%-ной CH_3COOH подчиняется ур-нию второго порядка. В интервале 20—40° значения энергии активации (*ккал/моль*) и частотного фактора (*моль*$^{-1}$ *л мин*$^{-1}$) составляют: *цис*-**II** 18,9, $1{,}26 \cdot 10^{10}$; *транс*-**II** 18,9, $1{,}95 \cdot 10^{16}$; *цис*-**III** 11,1, $1{,}25 \cdot 10^{11}$; *транс*-**III** 15,2, $7{,}53 \cdot 10^{12}$; *цис*-**IV** 7,7, $7{,}36 \cdot 10^{7}$; *транс*-**IV** 9,5, $1{,}34 \cdot 10^{8}$; *цис*-**V** 11,3, $2{,}15 \cdot 10^{10}$; *транс*-**V** 12,7, $2{,}75 \cdot 10^{16}$; *цис*-**VI** 9,1, $5{,}58 \cdot 10^{7}$; *цис*-**VII** 11,6, $5{,}01 \cdot 10^{8}$; *транс*-**VIII** 15,1, $1{,}98 \cdot 10^{13}$. Сравнением полученных данных с литературными (РЖХим, 1957, 74302) показано, что в случае R = C_6H_5, **III**, **IV** и **V** отношение $_{цис} : k_{транс} > 1$, а в случае R = CH_3, C_2H_5 и **II** отношение $k_{цис} : k_{транс} < 1$. В ряду *цис*-**III**, **IV**, **V** наблюдается упрочение внутримолекулярной связи (РЖХим, 1958, 39492) и уменьшение значений $k_{цис}$. Скорость р-ции *цис*- и *транс*-**II** и **III** возрастает при переходе от р-ра в лед. CH_3COOH к бензольному р-ру, содержащему 1% CH_3COOH, что противоречит гипотезе об участии нуклеофильных молекул р-рителя в активном комплексе (АК). Предполагается, что в зависимости от расстояния между OH-группами в реагирующей молекуле р-ция с I может протекать через циклич. АК (Criege и др., Liebigs Ann. Chem., 1933, **507**, 159) или через АК типа *A*. Обсуждено влияние

$$\begin{matrix} H\cdots O{=}C(CH_3){-}O \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown \\ O - C - C - O \diagup Pb(OCOCH_3)_3 \end{matrix} \quad A$$

ние заместителей R на кинетику р-ции с учетом стерич. факторов, влияющих на конформацию молекулы, и с учетом изменения электронной плотности на C-атомах в положении 9—10, повышение которой за счет индуктивного эффекта R приводит к увеличению скорости р-ции. И. Моисеев

70769. Механизм окисления моносахаридов периодатом. Уорси, Уилан (Mechanism of the periodate oxidation of monosaccharides. Warsi S. A., Whelan W. J.), Chemistry and Industry, 1958, № 3, 71 (англ.)

Окисление 0,02 моля альдогексоз [глюкозы (I), галактозы и маннозы] 0,2 моля метапериодата Na (II) (0°) идет в 4 стадии: 1) за 5—10 мин. в р-цию быстро вступают 2 моля II, 2) в течение 30—70 мин. в р-цию вступает третий моль II, 3) в течение 7 час. реагирует четвертый моль II, 4) пятый моль II вступает в р-цию в течение недели. Р-ция окисления сопровождается выделением свободной HCOOH (**III**), причем в промежуточных стадиях окисления соотношение II : III = = 1 : 2, а при завершении окисления 1 : 1. Некоторое кол-во **III** образуется в виде эфира при окислении

α-гликолевой группы $C_{(1)}$—$C_{(2)}$ циклич. формы I, причем $C_{(1)}$ становится компонентом эфирного радикала 4-О-формиларабинозы. Мол. соотношение между суммой III и ее эфира и кол-вом вошедшего в р-цию II равно 1 : 1. Сделан вывод, что окисление альдогексоз происходит ступенчато по полуацетальной группе, приводя каждый раз к уменьшению числа атомов С моносахарида на единицу. Так, при окислении $IC^{14}_{(1)}$ получены продукты, которые после восстановления их $NaBH_4$ дают сорбит-C^{14} и нерадиоактивные арабит, эритрит, глицерин и этиленгликоль (разделены хроматографией на бумаге), что свидетельствует о разрыве связи в первую очередь между $C_{(1)}$ и $C_{(2)}$. Промежуточные продукты можно обнаружить во всех стадиях окисления альдогексоз и альдопентоз. Авторы предполагают, что 1 моль II атакует 1 моль I так, что 0,67 моля I остается без изменения и образуется 0,67 моля свободной III и 0,33 моля эфира глицеринового альдегида (IV — альдегид). Замедление 3-й и 4-й стадий р-ции объясняется накоплением муравьиных эфиров IV и гликолевого альдегида (V), лишенного α-гликолевых групп. Степень гидролиза этих эфиров определяет суммарную скорость р-ции их окисления. При окислении 5,4 *г* I 3 и 4 молями II были получены в виде димедоновых комплексов 60% IV и 38% V соответственно. В. Райгородская

См. также: Строение органич. соед. 69769, 69773, 69777—69779, 69832, 69838, 70798, 70800, 70801. Механизмы и кинетика р-ций **см. раздел** *Кинетика* **и рефераты:** 70151, 70153, 70162, 70164, 70165, 70167, 70196; 27312Бх

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Л. А. Хейфиц*

70770. О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Сообщение 19. Гидроконденсация окиси углерода с пентеном-2. Взаимное превращение пентена-2 и пентена-1 в условиях этой реакции. Эйдус Я. Т., Ордян М. Б., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, № 2, 243—246

В продолжение прошлых исследований (РЖХим, 1958, 43231) изучены превращения пентена-2 (I) над катализатором гидроконденсации CO с олефинами при нормальном давлении и 190°. В отсутствие H_2 и CO I не изменяется над этим контактом, в присутствии H_2 50% I гидрируется, 1,5—2% изомеризуется в пентен-1 (II) и 6,5% превращается в высшие углеводороды. В присутствии H_2 и CO 17—18% I гидрируется, 3% подвергается гидрокрекингу и 14—15% изомеризуется в II, который тотчас вступает в р-ции гидрополимеризации и гидроконденсации. Кол-во свободного I в катализате незначительно. Промежуточная стадия изомеризации I → II подтверждается линейным строением продуктов гидроконденсации I. Сообщение 18 см. РЖХим, 1958, 43231. Г. Кондратьева

70771. Получение 2,3-диметилбутадиена каталитическим путем. Назаров И. Н., Иванова Л. Н., Руденко Б. А., Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 3, 509—511

Изучено дегидрирование тетраметилэтилена (I) и *трет*-бутилэтилена (II) над промышленными контактами К-12, К-16 и К-18 при 600—675° и об. скорости 1000—2000 час$^{-1}$ при 8-кратном разбавлении водяным паром. Полученные катализаты фракционировались, и во фракции 68—75° содержание 2,3-диметилбутадиена (III) определялось р-цией с малеиновым ангидридом. II в принятых условиях не дегидрируется, I дает III, максим. выход которого (23% на взятый и 50% на вошедший в р-цию I) получен с катализатором К-16 при 630° и об. скорости 1500 час$^{-1}$. Г. Кондратьева

70772. Ацетилен-алленовая изомеризация нонадиина-1,4. Генслер, Каселла (Acetylene-allene isomerization of nonadiyne-1,4. Gensler Walter J., Casella Joseph, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 6. 1376—1380 (англ.)

Нонадиин-1,4 (I) под действием щелочи при ~ 20° изомеризуется в нонадиен-1,2-ин-4 (II) и затем в нонадиин-2,4 (III), что подтверждается сравнением свойств (в первую очередь спектральных) со свойствами специально приготовленных II и III. Исходный I получают р-цией гексинилмагнийбромида с $HC{\equiv}CCH_2Br$ и очищают от содержащейся в нем примеси ~ 6—8% II (по данным ИК- и УФ-спектров) нагреванием при 180—190° (4,5 часа), выход чистого I 83%, т. кип. 165—166°, 77—77,5°/32 *мм*, $n^{25}D$ 1,44990, d^{25} 0,8110; УФ-спектр $\lambda_{макс}$ (в сп.) 262 (ε 41) и 263 (ε 26) *мμ*; ИК-спектр 3300, 2260, 2190, 2150 *см*$^{-1}$; Hg-соль, т. пл. 113—114° (из этилацетата); Cu-соль, т. разл. 97—107°. Очистка I от примеси II может быть осуществлена также через его Cu-соль или хроматографированием (колонка 170 *см*; силикагель, пропитанный пентаном; вымывают спиртом). Р-р 0,034 моля I в 50 *мл* спирта обрабатывают 5 *мл* 10%-ного NaOH, выдерживают 3 часа при ~18°, подкисляют разб. HCl (~0°), пентаном (4 × 40 *мл*) извлекают 3,55 *г* смеси II и I с т. кип. 84°/22 *мм*, отделяют I в виде Cu-соли, остаток перегоняют в вакууме, выход II 71%, т. кип. 85°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,49194, d^{25} 0,8132; УФ-спектр $\lambda_{макс}$ (в сп.) 220,5 *мμ* (ε 8200); ИК-спектр 853, 1710, 1942, 2039, 2210, 2230 *см*$^{-1}$. Строение II доказано озонолизом (с 12%-ным выходом выделена *н*-C_4H_9COOH). Обработкой 1,4-дихлорбутина-2 $NaNH_2$ и затем *н*-C_4H_9Br получают октадиин-1,3 (IV), т. кип. 67—68°/24 *мм*, $n^{25}D$ 1,4693. К смеси $NaNH_2$ в жидком NH_3 (из 0,1 *г-атома* Na и 150 *мл* NH_3) прибавляют 0,1 моля IV (30 мин., перемешивание), через 1 час перемешивания приливают 0,1 моля CH_3J (15 мин.), кипятят 4 часа, упаривают (~ 12 час. выдержки), эфиром извлекают 71% III, который после очистки от следов IV (осаждают в виде Cu-соли) имеет т. кип. 99—100°/37 *мм*, $n^{25}D$ 1,49148, d^{25} 0,8165; УФ-спектр $\lambda_{макс}$ (в сп.) 224,5 (ε 366), 232 (ε 294), 237 (ε 335), 252 (ε 194) *мμ*; ИК-спектр 2260, 2190, 2150, 2039 *см*$^{-1}$. Изомеризацию I осуществляют термостатированием при 25° смеси 10,07 *мг* I и 10 *мл* $12{,}1 \cdot 10^{-3}$ *М* р-ра KOH в ~ 89%-ном спирте, через определенные промежутки времени отбирают пробы, которые после нейтр-ции анализируют методом УФ-спектроскопии. Через 10000—11400 мин. I почти полностью превращается в III, причем скорость изомеризации I в II в ~ 18 раз больше, чем II в III. Аналогично проводят изомеризацию I в абс. спирте под действием 4,72 н. NaOH (25°), отбираемые пробы анализируют. По данным ИК-спектров реакционная смесь через 0,5 часа содержит < 10% I, а через 3 часа I полностью переходит в смесь < 10% II и 90—100% III; спустя 22 часа и более содержание III составляет 100%. В аналогичных условиях II под действием NaOH при 25° через 45 мин. приблизительно на 50% изомеризуется в III. Почти все р-ции проводят под N_2. Приведены кривые ИК- и УФ-спектров I, II и III. О. Нефедов

70773. Получение октахлорпентадиена-1,3. Коган Л. М., Бурмакин Н. М., Игнатова Н. П., Черняк Н. В., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 3, 507—508

Октахлорпентадиен-1,3 (I) получен пропусканием хлора и полихлорпентанов (II) при 300—400° над инфузорной землей в присутствии октахлорциклопен-

тена (III) (III препятствует циклизации I). Смесь 93 г II, 79 г III и 115 г Cl_2 пропускают над 300 *мл* инфузорной земли при 350° со скоростью 42 *г/час*, получают 34% I, $n^{20}D$ 1,5711, d_4^{20} 1,7706. Тот же выход I получают без наличия III в реакционной смеси, если катализатор предварительно обработать 3 часа III с Cl_2.
А. Волков

70774. Определение непредельности изопентан-изопрен-изоамиленовых смесей бромометрическими методами. Казанский Б. А., Стерлигов О. Д., Беленькая А. П., Кондратьева Г. Я., Павлова П. С., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 11, 1399—1400

При определении общей непредельности катализата при каталитич. дегидрогенизации изопентана исследовали пригодность бромометрич. методов. Точность определения по методам Розенмунда и Гальперна может изменяться от 1 до 3 абс.%. При введении поправочных коэф. точность определения повышается до ±1%. Метод Вирабянца для анализа изопентан-изопрен-изоамиленовых смесей не пригоден. В исследованных условиях бромирования 2-метилбутен-1 присоединяет более 1 молекулы Br_2 за счет побочной р-ции замещения.
Г. Крупина

70775. Алкилирование изопрендибромидом. Никль (Alkylierungen mit Isoprendibromid. Nickl Josef), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 553—565 (нем.)

Изопрендибромид (*транс*-1,4-дибром-2-метилбутен-2) (I) реагирует с $NaCH(R)COOC_2H_5$ (II), где R = $COOC_2H_5$ или CN, с образованием циклопропановых соединений вида $CH_2{=}C(CH_3)\underline{CHCH_2C}(R)COOC_2H_5$ (III), где R (соответственно) = $COOC_2H_5$ (IIIa) и CN (IIIб). Взаимодействие же I с динатриевыми производными димедона (IV) и флорацетофенона (V) приводит соответственно к 2-изопропенил-6,6-диметил-4-кето-4,5,6,7-тетрагидрокумарану (VI) и 2-изопропенил-4,6-диокси-7-ацетилкумарану (VII). Строение III, VI и VII доказано данными ИК- и УФ-спектров и хим. превращениями. Из продуктов конденсации I с II (R = $COCH_3$) выделить III (R = $COCH_3$) в чистом виде не удалось. I получают бромированием изопрена в CS_2 или $CHCl_3$ при т-ре −10°, т. кип. 87—89°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5610. Суспензию 0,5 моля II (R = $COOC_2H_5$) в 200 *мл* абс. спирта прибавляют к кипящему р-ру 0,25 моля I в 200 *мл* абс. спирта (30 мин.), после отделения NaBr р-р кипятят 5 час. (перемешивание), через ~12 час. (~20°) упаривают в вакууме, обрабатывают водой, эфиром извлекают 30% IIIa, т. кип. 81—84°/0,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4535, и 13,7% в-ва (т. кип. 120°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4490) строения $C_2H_5OCH_2C(CH_3){=}CHCH_2CH(R)COOC_2H_5$ (VIII) или $CH_2{=}C(CH_3)CH(OC_2H_5)CH_2CH(R)COOC_2H_5$ (IX), где R = $COOC_2H_5$. Гидрированием 3 г IIIa в 15 *мл* CH_3OH над 150 *мг* PtO_2 (20 мин.) получают изоамилмалоновый эфир, т. кип. 73—76°/0,8 *мм*; дианилид, т. пл. 190° (из сп.) Р-ция 0,5 моля II (R = CN) в 200 *мл* абс. спирта с 0,25 моля I приводит в аналогичных условиях к 26% IIIб, т. кип. 115—117°/9 *мм*, $n^{17}D$ 1,4679, и 10% в-ва (т. кип. 108—110°/0,1 *мм* и $n^{22}D$ 1,4548) строения VIII или IX, где R = CN. При гидрировании 3,62 г IIIб над PtO_2 образуется $(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH(CN)COOC_2H_5$, выход 800 *мг*, т. кип. 115—118°/11 *мм*, $n^{19}D$ 1,4330. К кипящему р-ру 0,128 моля I в 75 *мл* CH_3OH приливают р-р IV (из 0,128 моля димедона и 0,256 *г-атома* Na) в 125 *мл* CH_3OH (1 час, перемешивание), кипятят 1 час, через ~12 час. (~20°) обрабатывают обычным образом и экстрагируют C_6H_6 VI, выход 15,7%, т. кип. 110—114°/0,2 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,5100; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 180° Гидрирование 900 *мг* VI в 10 *мл* CH_3OH над 60 *мг* PtO_2 приводит к 1-изоамил-4,4-диметилциклогександиону-2,6, выход 750 *мг*, плоские призмы, т. пл. 150—151° (из разб. CH_3OH и петр. эф.). Последний идентичен продукту гидрирования над 5%-ным Pd/C 1-(γ,γ-диметилаллил)-4,4-диметилциклогександиона-2,6 (т. пл. 124°, из водн. CH_3OH), приготовленного с 68%-ным выходом обработкой 5,32 г γ,γ-диметилаллилбромида р-ром 5 г димедона и 2 г KOH в 10 *мл* воды. К р-ру V (из 95,2 ммоля флорацетофенона и 4,38 г Na) в 400 *мл* CH_3OH прибавляют при т-ре ~20° 95,2 ммоля I, выдерживают 20 час. (~20°) до pH 8, упаривают в вакууме, смешивают с 1 н. H_2SO_4, эфиром извлекают VII, выход 8,2%, призмы, т. пл. 193° (из бзл. и CH_3OH); 4-метиловый эфир, т. пл. 148° (т. субл. 110—130°/1 *мм*); при действии эквимолярного кол-ва C_6H_5CHO в присутствии 50%-ного р-ра KOH VII образует 2-изопропенил-4,6-диокси-7-циннамоилкумаран, призмы, т. пл. 169—170° (из петр. эф.). Гидрирование 100 *мг* VII над 100 *мг* 5%-ного Pd/C (70 мин.) приводит к 2-изопропил-4,6-диокси-7-ацетилкумарану, выход 20 *мг*, т. пл. 162° (т. субл. 140—145°/2 *мм*), тогда как при гидрировании над PtO_2 (5 мин.) VII превращается в 3-изоамилфлорацетофенон, выход 71,5%, т. пл. 185°. Кроме того, осуществлен синтез 1-бензил-2-этокси-4,4-диметилциклогексен-1-она-6 из K-соли бензилдимедона (X) и C_2H_5J, выход 35—40%, призмы, т. пл. 60—61° (из петр. эф.), а также 1,1-дибензил-4,4-диметилциклогександиона-2,6 р-цией X с $C_6H_5CH_2Cl$, выход 62%, плоские призмы, т. пл. 135—136° (из водн. CH_3OH), и проведено сравнение их УФ-спектров с УФ-спектром VI (в сп.); приведены кривые
О. Нефедов

70776. Исследование простых эфиров с аллильным положением двойной связи. II. Синтез простых эфиров α,α,γ,γ-тетраалкилзамещенных аллиловых спиртов. Пансевич-Коляда В. И., Осипенко И. Ф., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 641—646

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1956, 12784) исследована этерификация $(CH_3)_2C{=}CHC(CH_3)(OH)R$ (I а R = CH_3, б R = C_2H_5, в R = *н*-C_3H_7, г R = *н*-C_4H_9) первичными одноатомными спиртами с образованием $(CH_3)_2C{=}CHC(CH_3)(OR')R$ (II). Установлено, что наличие при карбинольном C-атоме *гем*-замещ. CH_3-группами винильного радикала способствует легкому образованию простых эфиров. При этом р-ция этерификации протекает за счет расщепления C—O-связи третичного спирта и замены OH- на OR'-группу, что подтверждается также р-цией: $(CH_3)_2C{=}CHC(CH_3)_2OH + HSCH_2C_6H_5 \xrightarrow{H} (CH_3)_2C{=}CHC(CH_3)_2SCH_2C_6H_5$ (III) + H_2O. Обсуждается механизм р-ции. I получены р-цией Гриньяра из соответствующих RX и кетонов (приведены RX, полученный I, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3J, Ia, 58—60/40, 1,4404, 0,8399; C_2H_5Br, Iб, 44—46/6—7, 1,4464, 0,8515; *н*-C_3H_7Br, Iв, 61—62/7, 1,4480, 0,8508; *н*-C_4H_9Br, Iг, 74—76/3, 1,4505, 0,8454; C_2H_5J, $C_2H_5C(CH_3)_2OH$, 101/737, 1,4058, 0,8103; —, $CH_2{=}CHC(CH_3)_2OH$, 96—97/738, 1,4175, 0,8264; $CH_2{=}CHCH_2Br$, $CH_2{=}CHCH_2C(CH_3)(C_2H_5)OH$, 48,8/22, 1,4370, 0,8250; $(CH_3)_2CHCH_2Br$, $(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)(C_2H_5)OH$, 44,5/10, 1,4288, 0,8288. К 1 молю I при перемешивании приливали 2 моля первичного спирта, содержащего 5—10% (от веса взятого I) разб. H_2SO_4 (1 : 5), через 2—3 часа отделяли воду, реакционную смесь разбавляли эфиром, перегонкой в вакууме выделяли II (приведены исходный I, кол-во в молях, кол-во первичного спирта в молях, R' в II, выход II, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): Iб, 0,078, 0,214; *н*-C_3H_7, 41,9, 57—57,9/7, 1,4328, 0,8184; Iб, 0,0975, 0,273, *н*-C_4H_9, 8,22 *г*, 74—74,5/7, 1,4355, 0,8199; Iб, 0,078, 0,138, *изо*-C_5H_{11}, 8,5 *г*, 79,5—80,3/7, 1,4353, 0,8169; Iб, 0,078, 0,160, *н*-C_6H_{13}, 8,7 *г*, 88—89,5/7, 1,4401, 0,8225; Iв, 0,105, —, CH_3, 78, 56—56,8/10, 1,4340, 0,8197; Iв, 0,105, 0,257, C_2H_5, 59,7, 61,5—62,5/10, 1,4344, 0,8185; Iв, 0,105, 0,25, *н*-C_3H_7, 63,1, 71,5—73/10, 1,4358, 0,8179; Iв, 0,105, 0,213, *н*-C_4H_9, 51,3, 85—85,8/8, 1,4371, 0,8185; Iг, 0,1, 0,3, CH_3, 67,8,

70,5—71,5/10, 1,4375, 0,8237; **Iг**, 0,1, 0,3, C_2H_5, 57,6, 76,2—76,7/10, 1,4379, 0,8214; **Iг**, 0,1, 0,2, *н*-C_3H_7, 48,1, 89,2—90,2//10, 1,4389, 0, 8267; **Iг**, 0,1, 0,2, *н*-C_4H_9, 40,7, 105—106/10, 1,4399, 0,8222. 0,105 моля **Iа**, этерифицировали 0,052 моля $C_6H_5CH_2S$ в присутствии 0,3 *мл* H_2SO_4, через 2 часа отделяли воду, эфиром извлекали **III**, выход 42,4%, т. кип. 133—134°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5441, d_4^{20} 0,9735. В. Т.

70777. **Исследование в области простых эфиров гликолей и их производных. XXXII. Синтез простых моноэфиров γ-гликолей и их алкоксиметиловых производных. Мамедов Шамхал, Алиев А. Ф.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 923—928

С целью изучения превращений γ-галоидэфиров, $ROCH_2CH_2CR^1R^2Cl$ (I), осуществлен синтез δ-хлорэфиров по схеме: **I** → $ROCH_2CH_2CR^1R^2MgCl$ (**II**) → $ROCH_2CH_2CR^1R^2CR^3R^4OMgCl$ (**III**) → $ROCH_2CH_2CR^1R^2CR^3R^4OH$ (IV) → $ROCH_2CH_2CR^1R^2CR^3R^4Cl$ (**V**). **I** получены алкилированием α-хлорэфиров пропиленом и бутиленом. При действии конц. HCl на **IV** в присутствии катализатора $NH_4Cl + Cu_2Cl_2$ OH-группа замещается на Cl, OR′-группа сохраняется. $CaCO_3$ отщепляет HCl от **V** с образованием непредельных эфиров. К **II**, полученному из 2,4 *г* Mg, 35 *мл* эфира и 13 *г* **I** ($R = R^2 = CH_3$, $R^1 = H$), прибавляли при охлаждении 4,4 *г* CH_3CHO, нагревали 4 часа (40—45°), через 8 час. комплекс разлагали подкисленной ледяной водой, эфиром извлекали **IV**. Получены **IV** (приведены R, R^1, R^2, R^3, R^4, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, CH_3, H, H, CH_3, 41,4, 66—69/4, 1,4300, 0,8917; C_2H_5, CH_3, H, H, CH_3, 39,4, 70—73/3, 1,4305, 0,8947; C_4H_9, CH_3, H, H, CH_3, 33,5, 90—91,5/3, 1,4330, 0,8844; *изо*-C_5H_{11}, CH_3, H, H, CH_3, 31,6, 87—89/5, 1,4210, 0,8607; CH_3, C_2H_5, H, H, CH_3, 44,67, 76—78/3, 1,4310, 0,0911; *изо*-C_5H_{11}, C_2H_5, H, H, CH_3, 34,4, 110—112/5, 1,4276, 0,8592; CH_3, CH_3, H, CH_3, CH_3, 36,06, 66—67,5/3, 1,4360, 0,9016; C_2H_5, CH_3, H, CH_3, CH_3, 34,3, 76—78/3, 1,4436, 0,8893; C_4H_9, CH_3, H, CH_3, CH_3, 26,6, 85—89/3, 1,4422, 0,8897; *изо*-C_5H_{11}, CH_3, H, CH_3, CH_3, 24,4, 88—91/3, 1,4320, 0,8730; C_4H_9, CH_3, H, C_6H_5, H, 57,5, 83—85/8, 1,4748, 0,9276; C_2H_5, CH_3, H, C_6H_5, CH_3, 43,4, 108—110/18, 1,4913, 0,9643; C_4H_9, CH_3, CH_3, C_6H_5, CH_3, 65,2, 66—67/3, 1,4564, 0,8890; CH_3, C_2H_5, H, CH_3, CH_3 (**VI**), 42,1, 70—72/3, 1,4370, 0,8999; C_4H_9, C_2H_5, H, CH_3, CH_3, 32,6, 102—103/18, 1,4392, 0,8795; C_4H_9, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, 37,4, 84—84,5/2, 1,4330, 0,8702; *изо*-C_5H_{11}, C_2H_5, H, CH_3, CH_3, 30,7, 80—83/4, 1,4300, 0,8570. На **III**, полученный из 16 *г* **I** ($R = C_4H_9$, $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$), 2,4 *г* Mg, 5,8 *г* ацетона и 40 *мл* эфира, действовали 8 *г* α-хлорметилового эфира, через 8 час. разбавляли 50 *мл* воды, органич. слой промывали 3%-ным р-ром щелочи, выделяли $ROCH_2CH_2CR^1R^2CR^3R^4OCH_2OR^5$ (приведены R, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): *н*-C_4H_9, CH_3, H, CH_3, CH_3, CH_3, 47,8, 77,5—79/10, 1,4360. 0,8984; *н*-C_4H_9, CH_3, H, CH_3, CH_3, *изо*-C_5H_{11}, 43, 95—97/9, 1,4144, 0,8453; CH_3, C_2H_5, H, CH_3, CH_3, CH_3, 48,8, 88—90/24, 1,4385, 0,9236; C_2H_5, C_2H_5, H, CH_3, CH_3, C_2H_5, 56, 88—89/15, 1,4200, 0,8670; C_2H_5, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, *н*-C_4H_9, 63,7, 59—62/4, 1,4134, 0,8475; *н*-C_4H_9, CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, *н*-C_4H_9, 35,5, 89—91/3, 1,4206, 0,8550; *н*-C_4H_9, CH_3, H, H, C_6H_5, C_2H_5, 28, 93—95/36, 1,4982, 0,9916. К смеси 2,5 *г* NH_4Cl, 1,25 *г* Cu_2Cl_2 и 6 *г* **VI** прибавляли по каплям 25 *мл* конц. HCl (*d* 1,19), через 2 часа (~20°) разбавляли равным объемом воды, органич. слой промывали 3%-ным р-ром щелочи, выделяли **V** ($R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$). Получены **V** (приведены R, R^1, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, C_2H_5, 31,3, 70—72/11, 1,4376, 0,9435; C_2H_5, C_2H_5, 60,2, 93—95/10, 1,4380, 0,9214; C_4H_9, CH_3, 33,2, 100—102/6, 1,4390, 0,9120; C_5H_{11}, CH_3, 43,2, 102—103/4, 1,4402, 0,9047. Сообщение XXXI см. РЖХим, 1958, 28663. В. Тынянкина

70778. **Об образовании мепробамата при реакции мочевины с 2-метил-2-*н*-пропилпропандиолом-1,3. Феррари** (Sulla formazione del meprobamato per reazione dell'urea con il 2-metil-2-*n*-propil-1,3-propandiolo. **Ferrari Giorgio**), Chimica e industria, 1958, **40**, № 1, 13—15 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Исследовалась р-ция получения карбаминового эфира 2-метил-2-*н*-пропилпропандиола-1,3 (мепробамата) (I) из диола (**II**) и мочевины (**III**) в различных условиях т-ры, соотношения реагентов, продолжительности, вакуума и применения катализаторов. Установлено, что при т-рах ниже 135° р-ция не идет, продолжительность р-ции значительно сокращается при применении вакуума (50 *мм*). В качестве катализаторов применялись $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$, $ZnCl_2$, $Pb(CH_3COO)_2$. В оптимальных условиях устойчивый выход **I** 22—30%, но иногда по невыясненным причинам отклоняется до 90%. К смеси 1 моля **II** и 15 *г* $Pb(CH_3COO)_2$ при 150° прибавляют сразу (или в 2—3 приема через 1,5 часа) 3 моля **III** и нагревают 6 час. при 160°/50 *мм*. Из охлажд. продукта ацетоном экстрагируют **I**, т. пл. 104—105° (из воды). В. Руденко

70779. **Исследования в области химии органических окисей. XIV. О взаимодействии α-окиси изопрена с аммиаком и аминами. Альбицкая В. М., Петров А. А.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 901—904

В продолжение прошлых работ (РЖХим, 1957, 11652) исследовано взаимодействие α-окиси изопрена (I) с NH_3 и первичными и вторичными аминами с образованием смеси изомерных $CH_2{=}CHC(OH)(CH_3)CH_2NR_2$ (II) и $CH_2{=}CHC(NR_2)(CH_3)CH_2OH$ (**III**), что подтверждено ИК-спектрами. На примере взаимодействия **I** с CH_3NH_2 показано, что образуется 10—12% **III** от общего кол-ва смеси. Перегонкой бромгидрина над щелочью получали **I**, т. кип. 79—80°, $n^{20}D$, 1,4142, d_4^{20} 0,8547. **I** с 10-кратным избытком 33%-ного водн. NH_3 дает **II** (R = H), выход 50%. 0,1—0,2 моля **I** смешивали с 3—5-кратным избытком 33%-ных водн. р-ров или эмульсий аминов, несколько часов смесь размешивали, через 1—2 суток выделяли **II**, выход 60—75% (приведены R_2, т. кип. в °С/20 *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. в °С пикролоната): H_2, 75—75,5, 1,4698, 0,9581, 195—196; $H + CH_3$ (**IV**), 59,5—60,1, 1,4522, 0,9040, 214—215; $H + C_2H_5$, 70—71, 1,4509, 0,8821, 195—196; $H + C_3H_7$, 82—83, 1,4461, 0,8726, 188—189; $H + C_4H_9$, 97—99, 1,4470, 0,8670, 179—180; $(CH_3)_2$, 50,5—51,5, 1,4378, 0,8584, 136—137; $(C_2H_5)_2$, 75—76, 1,4394, 0,8513, 119—120; $(C_3H_7)_2$, 100—102, 1,4421, 0,8483, 98—99; $(C_4H_9)_2$, 127—128, 1,4444, 0,8470, 94—95. Из 48 *г* **I** и 170 *г* CH_3NH_2 получили 44 *г* **IV** и 4,5 *г* **III** ($R_2 = H + CH_3$), т. кип. 87—89°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4624, d_4^{20} 0,9356; пикролонат, т. пл. 187—188°. В. Тынянкина

70780. **Исследования в области несимметричных органических α-окисей. XVI. Гидратация α-окисей в присутствии серной кислоты. Пономарев Ф. Г.**, Сб. тр. Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 1, 199—202

Изучена сравнительная легкость гидролиза окисей $\overline{OCH_2}CHR$ (I). **I**, $R = CH_2OCH_2C_6H_5$, не гидратируется при нагревании с 20-кратным избытком 1%-ной H_2SO_4 в течение 3 час. Остальные **I** превращаются в этих условиях в гликоли $CH_2OHCHOHR$ (II). По легкости гидролиза **I** располагаются в ряд (приводятся заместители R): $H > CH_2Cl > C_6H_5 > CH_2OH > CH_2OAlk > CH{=}CHCH_3 > CH{=}CH_2$. Приведены R, т. кип. °С/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20} для **I**: CH_2OH, 65—67/15, 1,4290, 1,1099; $CH_2OC_3H_7$-*изо*, 131—132/760, 1,4101, 0,9238; $CH_2OC_4H_9$-*н*, 164—166/760; 1,4141, 0,9104; $CH_2OCH_2C_6H_5$, 78—80/10, 1,5379, 1,0960; $CH{=}CH_2$, 65—67/760, 1,4169, 0,8720; C_6H_5, 78—81/12, 1,5390, 1,0592; $CH{=}CHCH_3$, 102—104/760, 1,4330, 0,8881. **II**, $R = CH_2OC_3H_7$-*изо*, т. кип. 87—90°//33 *мм*, $n^{20}D$ 1,4436, d_4^{20} 1,0320. **II**, $R = CH{=}CHCH_3$, т. кип. 107—109°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4683, d_4^{20} 1,0150. Предыдущее сообщ. см. РЖХим, 1958, 21343. Г. Кондратьева

70781. Об изомеризации α-непредельных карбонильных соединений в соединения с несопряженными связями. Виман, Мартино (Sur l'isomérisation des composés carbonylés α-éthyléniques en composés non conjugués. Wiemann Joseph, Martineau Louis), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 1, 131—133 (франц.)

При пропускании над вольфраматом тория на TiO_2 при 200—250° 2-этилгексен-2-аль (I) превращается в 2-этилгексен-3-аль (II), выход 5—10%, т. кип. 57°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,427, d_4^{25} 0,8339, ИК-спектр: λ 2700, 1730, 1685 (слаб.) *см*$^{-1}$, спектр комб. расс. света: 1670 и 1725 *см*$^{-1}$, УФ-спектр: $\lambda_{макс}$300 *мμ* (ε 200); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 117,5—118,5°. Гидрирование **II** над скелетным Ni проходит легче, чем **I**, и приводит к 2-этилгексанолу-1; 3,5-динитробензоат, т. пл. 42—43°. **II** осаждает $FeCl_3$ из р-ра в абс. эфире В. Р.

70782. Селективное восстановление альдегидов в смесях альдегидов с кетонами. Хосиаи, Ивасава (Hoshiai Kazuo, Iwasawa Izumi), Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 12, 1527—1530 (японск.)

В присутствии скелетного Ni с добавкой KJ (приготовление см. РЖХим, 1956, 74840) гидрирование смесей *н*-бутаналя, *н*-октаналя и бензальдегида с диэтилкетоном, метилизобутилкетоном и дипропилкетоном в *н*-бутаноле при 25° и обычном давлении проходит строго избирательно только для альдегидов, в смесях альдегидов с ацетоном наряду с полным восстановлением альдегидов проходит частичное гидрирование ацетона. Л. Яновская

70783. О взаимодействии аллилоксиэтанола с простыми виниловыми эфирами. Котрелев В. Н., Рубцова И. К., Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 3, 770—771

С целью исследования способности к сополимеризации с метилметакрилатом (I) синтезированы ацетали по схеме: $CH_2{=}CHOR$ (II) + $CH_2{=}CHCH_2OCH_2CH_2OH$ (III) → $CH_3CH(OR)OCH_2CH_2OCH_2CH{=}CH_2$ (**IV**). При полимеризации **IV** с **I** в соотношении 10 : 90 в присутствии $(C_6H_5CO)_2$ (1% к весу смеси) получены через 72 часа (45—100°) твердые прозрачные полимеры с теплостойкостью бóльшей, чем у полиметилметакрилата. Взаимодействием 36 *г* **II** ($R = C_2H_5$) и 51 *г* **III** получено 15,4 *г* диэтилацеталя, т. кип. 102—104°, 7,6 *г* диаллилоксиэтилацеталя (**V**) и **IV** ($R = C_2H_5$), выход 59,8%, т. кип. 82—83°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4163, d_4^{20} 0,9146. Аналогично получены **IV** (приведены R, кол-во **II** и **III** в *г*, выход **IV** в *г*, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, кол-во **V** в *г*, побочные продукты): *изо*-C_3H_7, 27,7, 32,8, 35,5, 87—89/15, 1,4192, 0,9013, 13,62, диизопропилацеталь (8,2 *г*, т. кип. 45—46°/15 *мм*); *н*-C_4H_9, 18,3, 18,4, 14,2, 110—112/18, 1,4257, 0,9022, 7,6, дибутилацеталь (6,3 *г*, т. кип. 184—186°). В. Тынянкина

70784. Каталитическое действие ионообменников на конденсацию ацеталя энантола и циануксусного эфира по Кновенагелю. Мастальи, Лагранж (Action catalytique des échangeurs d'ions dans la condensation de Knoevenagel à partir d'oenanthacétal et de cyanacétate d'éthyle. Mastagli Pierre, Lagrange Germaine), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 2, 281—283 (франц.)

Конденсация $C_6H_{13}CH(OR)_2$ (I) с $CNCH_2COOC_2H_5$ (II) в присутствии смеси анионо- (A) и катионообменных (K) смол проходит в 2 стадии. К катализирует гидролиз I, затем образовавшийся $C_6H_{13}CHO$ под влиянием A конденсируется с II, образуя $C_6H_{13}CH{=}C(CN)$-$COOC_2H_5$ (III) и ~ 4% $C_6H_{13}CH(CHCNCOOC_2H_5)_2$. Оптимальная т-ра р-ции 100—110°. Выход III понижается с увеличением R в I и составляет 21,2% при $R = C_4H_9$, 31,7% при R = *изо*-C_5H_{11} и 16,2% при $R = C_7H_{15}$.

Г. Кондратьева

70785. Восстановление смесей метилвинилкетона и α-непредельных альдегидов. Моно (Réduction de mélanges de méthylvinylcétone et d'aldéhydes α-éthyléniques. Monot Marie-Renée), C. r. Acad. sci., 1958, **246**, № 1, 130—131 (франц.)

При восстановлении смеси метилвинилкетона (I) с кротоновым альдегидом Zn в CH_3COOH получены 3-метилгептадиен-1,5-диол-3,4 (II), выход ~ 100%, т кип. 104—105°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,478, d_4^{20} 0,9726, и небольшое кол-во диметилдивинилгликоля. При гидрировании II над скелетным Ni образуется 3-метилгептандиол-3,4, окисление которого действием $Pb(OCOCH_3)_4$ приводит к смеси $CH_3COC_2H_5$ и C_3H_7CHO. Дегидратация II при обработке 85%-ной H_3PO_4 сопровождается, повидимому, пинаколиновой перегруппировкой с образованием $CH_3CH{=}CHC(CH_3)(CH{=}CH_2)CHO$ (**III**); семикарбазон, т. пл. 153—154°; 2,4-динитрофенилгидразон, т пл. 109—110°. При восстановлении смеси I с акролеином наряду с 3-метилгексадиен-1,5-диолом-3,4 образуется дивинилгликоль, разделение которых затруднено. Приведены данные ИК-спектров **II, III**. В. Руденко

70786. Строение бромоксиметиленметилэтилкетона. Бокадия, Дешапанде (Structure of bromooxymethylenemethylethyl ketone. Bokadia M. M., Deshapande S. S.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 12, 867—870 (англ.)

Бромоксиметиленэтилметилкетон (I), т. пл. 143°, полученный действием Br_2 на оксиметиленэтилметилкетон, обладает свойствами енола и не подвергается характерной для α-галоидокетонов р-ции обмена атома Br на H при нагревании с KJ в кислой среде (J. Indian. Chem. Soc., 1950, **27**, 548). При окислении 3,6 *г* I смесью 11 *г* $K_2Cr_2O_7$, 8 *мл* H_2SO_4 и 50 *мл* воды (~ 20°, 12 час.) из нейтр. фракции выделен 1 *г* $CH_2BrCOCOCH_3$, т. кип. 90°/150 *мм*, количественно восстанавливающегося в диацетил (семикарбазон, т. пл. 277°) при нагревании с KJ в кислой среде. Поэтому для I предлагается ф-ла строения: $CH_3COCH(CHO)$-$CH_2Br \rightleftarrows CH_3COC({=}CHOH)CH_2Br$ вместо ранее предлагавшейся $CH_3COCBr(CHO)CH_3$. В. Руденко

70787. Эксперименты в области фтиоцерина. Часть III. Изучение расщепления продукта окисления фтиоцерина с одиннадцатью атомами углерода. Дрейсон, Льюис, Полгар (Experiments relating to phthiocerol. Part III. Degradative studies of a C_{11} oxidation product of phthiocerol. Drayson F. K., Lewis J. W., Polgar N.), J. Chem. Soc. 1958, Jan., 430—433 (англ.)

Показано, что продукт окислительного расщепления фтиоцерина (I), содержащий 11 атомов C, является 7-метокси-6-метилнонановой к-той (II). Строение II доказано превращением ее в 6-метил-7-кетононановую к-ту (III), синтезированную также из 4-метилгептен-6-она-3 (IV) путем р-ции с HBr и конденсации полученного 6-бром-4-метилгептанона-3 (V) с малоновым эфиром. На основании полученных и известных результатов I придается строение 3-метокси-4-метил-*н*-тетратриоконтандиола-9,11. 5 *г* I окисляют CrO_3 в CH_3COOH, полученную неочищ. к-ту этерифицируют CH_2N_2, выделяют метиловый эфир II, выход 61,5%, т. кип. 118°/15 *мм*, $n^{19}D$ 1,4351. Неочищ. хлорангидрид 2-метилпентен-4-овой к-ты (из 2 *г* к-ты и 35 *г* $(COCl)_2$ в бзл.) обрабатывают C_2H_5ZnJ и по методу, описанному ранее (РЖХим, 1957, 51432), получают **IV**, выход 64%, т. кип. 152°, $n^{15}D$ 1,4322; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 57°. 19 *г* **IV** и 0,2 *г* $(C_6H_5CO_2)_2$ в 350 *мл* C_6H_6 + несколько капель воды насыщают HBr, полученный **V** кипятят с $CHNa(COOC_2H_5)_2$ (из 25 *г* эфира), выделяют 16,7 *г* $CH_3CH_2COCHCH_3(CH_2)_3CH(COOC_2H_5)_2$ (т. кип. 179°/8 *мм*, $n^{18}D$ 1,4432), который гидролизуют водн. KOH; продукт гидролиза декарбоксилируют при 170° и получают 6,5 *г* III, т. кип. 190—192°/16 *мм*,

$n^{23}D$ 1,4534; этиловый эфир, $n^{23}D$ 1,4357; ДНФГ, т. пл. 78—79°. Часть II см. РЖХим, 1958, 50232.

Г. Кондратьева

70788. **Синтезы с дикарбоновыми кислотами. XXV. Дальнейшие продукты реакции хлорирования адипиновой кислоты. Вальтер, Циммерманн** (Synthesen mit Dicarbonsäuren. XXV. Weitere Reaktionsprodukte der Chlorierung von Adipinsäure. Walther Horst, Zimmermann Gerhard), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 630—636 (нем.)

Установлено, что хлорирование адипиновой к-ты (I) SO_2Cl_2 в присутствии перекиси бензоила (II) протекает по радикальному механизму с образованием *мезо*-β,β′-дихлорадипиновой к-ты (III), тогда как при фотохим. хлорировании дихлорангидрида (ДХА) I в УФ-свете образуется ДХА α,α,β,β′,α,α′-гексахлорадипиновой к-ты (IV), из которого при действии CH_3OH выделяют *рац*- и *мезо*-α,α,β,β′,α′,α′-гексахлорадипиновые к-ты (V и Va) в виде их диметиловых эфиров. Хлорированием ДХА I получают ДХА III, из которого дальнейшим хлорированием Cl_2 в УФ-свете получают IV. Строение III доказано превращением его диметилового эфира под действием CH_3COONa в среде лед. CH_3COOH в диметиловый эфир *транс-транс*-муконовой к-ты с т. пл. 163,5° (из сп.), а строение V — хим. расщеплением в *рац*-α,α′-дихлорянтарную к-ту (VI) и встречным синтезом диметилового эфира V (VII), исходя из ДХА α,α,α′,α′-тетрахлорадипиновой к-ты (VIII к-та). Прямое хлорирование диметилового эфира I в рассеянном дневном свете в отсутствие катализатора останавливается на стадии образования диметилового эфира тетрахлорадипиновой к-ты (IX), после чего происходит преимущественное хлорирование CH_3-групп. Смесь 35 *г* I, 100 *г* глутаровой к-ты и 1,5 *л* SO_2Cl_2 с добавкой II (5 раз по 0,6 *г*) кипятят в темноте 24 часа, упаривают в вакууме, обрабатывают $CHCl_3$ и затем ~ 200 *мл* эфира, из остатка выделяют III, выход 20%, т. пл. 209° (разл.; из этилацетата); диметиловый эфир, мелкие иглы, т. пл. 78—79°. 2 моля ДХА I хлорируют в УФ-свете до поглощения ~380 *г* Cl_2 (~ 100°, 200 час.), на холоду (~0°, ~12 час.) выпадает IV, выход 185 *г*, т. пл. 94—95° (из бзн.). Последний при кипячении с конц. HCl дает V, т. пл. 219° (из воды). Обработка IV избытком CH_3OH приводит к образованию твердого в-ва с т. пл. 120—135°, которое фракционной кристаллизацией разделяют на VII с т. пл. 151—152° и диметиловый эфир α,α,β,β,β′,α′,α′-гептахлорадипиновой к-ты (X), т. пл. 105—108° (из CH_3OH); из маточного р-ра выделяют диметиловый эфир Va, т. пл. 120—122°, который при омылении 50%-ной H_2SO_4 переходит в Va, т. пл. 274°. 56 *г* сухой Ag-соли V (из 30 *г* V) в CCl_4 обрабатывают Br_2 (50°, 5 час.), продукт бромирования (26 *г*) отделяют, смешивают с 35 *мл* HNO_3 (*d* 1,52) и нагревают 3 часа при 70°, выход VI 55% (считая на V), т. пл. 173—174° (из эф.-петр. эф.). Р-цией 86 *г* VIII с $SOCl_2$ (48 час. кипячения) получают ДХА VIII. Последний хлорируют при УФ-облучении (100°, 80 час., скорость подачи Cl_2 ~ 15 *л/час*), обрабатывают абс. CH_3OH, после упаривания р-ра получают ~ 15 *г* твердой смеси эфиров, из которой фракционной кристаллизацией (из CH_3OH) выделяют 4,5 *г* VII и X. Этерификацией продуктов хлорирования ДХА I получают IX. Перегонкой IX выделяют фракцию с. т. кип. 125—135°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4988, из которой при стоянии выкристаллизовывается диметиловый эфир α,α,β,β′,α′—пентахлорадипиновой к-ты (XI к-та), т. пл. 60° (из CH_3OH). Последний при омылении конц. HCl дает с незначительным выходом XI, т. пл. 168°. Сообщение XXIV см. РЖХим, 1958, 53759.

О. Нефедов

70789. **Взаимодействие третичного бутиллития с эфирами кислот. Петров, Соколова, Гао Чин-лан** (L'action du *tert*-butyl-litium sur les esters d'acides carboxyliques. Petrov A., Sokolowa E., Gao-Chin-Lan), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 2, 178—180 (франц.)

См. РЖХим, 1958, 7837.

70790. **Конденсация монохлордиметилового эфира с малоновым эфиром и цианистым бензилом. Василиу, Бэрбулеску** (Condensarea monoclordimetileterului cu esterul malonic şi cianura de benzil. Vasiliu G., Bărbulescu N.), An. Univ. «C. J. Parhon». Ser. ştiinţ. natur, 1957, № 16, 99—106 (рум.; рез. русск., франц.)

При конденсации $ClCH_2OCH_3$ (I) с $CHNa(COOC_2H_5)_2$ в эфире при 25° после разложения водой и обычной обработки получен с выходом 59% метиленмалоновый эфир, т. кип. 101—102,5°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4225, d_4^{20} 1,0401. Та же р-ция в толуоле (119°) приводит к смеси метиленбисмалонового эфира (выход 7%) и $CH_3OCH_2C(COOC_2H_5)_2CH_2CH(COOC_2H_5)_2$ (II), выход 25%, т. кип. 199—201°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4461, d_4^{20} 1,1367. Гидролизом II 17%-ной HCl при нагревании получена α-метиленглутаровая р-та, а из нее р-цией с HN_3 — 2,4-диаминобутен-1, идентифицированный по анализу хлорплатината $PtCl_4C_4H_{10}N_2$. При конденсации 80 *г* I с $C_6H_5CHNaCN$ (из 117 *г* $C_6H_5CH_2CN$ и 39 *г* $NaNH_2$ в 0,4 *л* эфира) выделяют обычным способом 40 *г* 1,3-дициан-1,3-дифенилциклобутана (III), т. кип. 207—209°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5820, d_4^{20} 1,1170. Гидролиз III нагреванием с KOH в $C_5H_{11}OH$ 19 час. приводит к 1-циан-1,3-дифенилциклобутанкарбоновой-3 к-те, т. кип. 200—220°/0,5 *мм*.

Г. Кондратьева

70791. **Коричный эфир диоксипивалиновой кислоты. Римшнейдер, Шнейдер, Бреннекке, Отто, Матцер** (Zimtsäureester der Dihydroxypivalinsäure. Riemschneider R., Schneider K., Brennecke S., Otto H. D., Matser O.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 6, 1099—1104 (нем.)

Синтезированы диоксипивалиновая к-та (I) и ее коричные эфиры (II), получаемые при действии хлорангидрида коричной к-ты (III, IV к-та) (*транс*- или *цис*-) на I. К р-ру 240 *г* K_2CO_3 в 540 *г* 33%-ного формалина, полученному при охлаждении за 30—36 час., прибавляют при 0° 250 *г* C_2H_5CHO, через 24 часа (+10°) прибавляют р-р 240 *г* хлоргидрата гидроксиламина (V) в 400 *мл* воды и через 24 часа прибавляют V до pH 6, упаривают в вакууме, прибавляют CH_3OH, фильтруют и вновь упаривают, выделяют 330 *г* неочищ. $CH_3C(CH_2OH)CH{=}NOH$ (VI). К 130 *г* VI медленно прибавляют смесь 450 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 450 *г* сухого C_6H_6 (бурная р-ция), кипятят 2 часа, перегонкой выделяют 89 *г* нитрила диацетоксипивалиновой к-ты (VII), т. кип. 113—125°, $n^{20}D$ 1,4395. 100 *г* VII оставляют на 12 час. с 210 *мл* HCl, нагревают (50°, 6 час.), разбавляют 400 *мл* воды, кипятят 24 часа, экстрагируют эфиром (400 час.), выделяют 58 *г* I, т. пл. 183° (из воды). При нагревании VII с HBr (к-та) (130°, 20 час.) получают $CH_3C(CH_2Br)_2COOH$ (VIII), т. пл. 63° (из петр. эф.). Нагревают смесь 62 *г* I и 154 *г* *транс*-III (50°, 24 часа), обрабатывают р-ром соды, смешивают с эфиром и HCl (к-та), из эфирного слоя выделяют 150 *г* масла, из которого горячим лигроином (30 раз) извлекают 52 *г* *транс-транс*-II, т. пл. 111,5° (из лигр.-этилацетата). К суспензии 1 *г* I в 250 *мл* абс. эфира прибавляют 2,2 *г* *транс*-IV в 30 *мл* эфира и 3,1 *г* дициклогексилкарбодиимида (IX) в 30 *мл* эфира, через 1 час выделено 5 *г* продукта присоединения IV к IX, т. пл. 165,5—166°. Р-р 90 *г* IV в 3 *л* C_6H_6 непрерывно облучают 100 час. при 20—25° кварцевой лампой, отгоняют C_6H_6, остаток кипятят несколько раз с 1,2 *л* петр. эфира, из экстракта выделяют 39 *г* смеси *цис*-IV и IV (т. пл. 49—57°), растворяют в 100 *мл* C_6H_6 и смешивают с 22 *г*

анилина, выделяют 38 *г* анилиновой соли *цис*-**IV**, т. пл. 82—84°, из которой выделяют *цис*-**IV**, т. пл. 66—68°. Р-р 3 *г* *цис*-IV в 250 *мл* петр. эфира при —10° в темноте прибавляют к 4 *г* PCl_5, выделяют 3 *г* *цис*-**III**. Смесь 3 *г* *цис*-III и 1 *г* I нагревают сначала при 38°, затем при 42—53° (3,5 часа), прибавляют воду для отделения I, остаток обрабатывают р-ром соды и эфиром, выделяют II, т. пл. 84—85,5°. В другом опыте выделен *транс-транс*-II. Попытки получения **II** действием Pb- или Ag-соли IV на VIII не удались. *l*-Бруциновая соль *транс-транс*-II, т. пл. 208—211°, *l*-бруциновая соль **II**, т. пл. 64—70°, и *l*-эфедриновая соль **II**, т. пл. 135—139°, при разложении не дают оптически активных продуктов.
В. Руденко

70792. Исследования ацетиленовых соединений. Часть LXI. Синтез трех полиацетиленовых эфиров. Белл, Джонс, Уайтинг (Researches on acetylenic compounds. Part LXI. The synthesis of three polyacetylenic. esters. Bell Ian, Jones E. R. H., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1313—1322 (англ.)

В качестве модельного синтеза, исходя из *транс*-гексен-3-ин-5-ола-2 (I) получен *транс*-гексен-3-ин-5-он-2 (II), который окислительной конденсацией с пентином-1 (III) превращен в *транс*-ундецен-3-диин-5,7-он-2 (IV). Одновременно с IV образовался *транс-транс*-додекадиен-3,9-диин-5,7-дион-2,11 (V). С другой стороны, *транс*-пентен-2-ин-4-ол-1 (VI) окислен в *транс*-пентен-2-ин-4-аль (VII), а последний при конденсации с **III** дал *транс*-децен-2-диин-4,6-аль (**VIII**) и *транс-транс*-декадиен-2,8-диин-4,6-диаль (IX). Из **IV**, а также из **VIII** получена *транс*-децен-2-диин-4,6-овая к-та (**X**). При окислении *цис*-изомер I (XI) дал *цис*-изомер II (XII) и 5-метилфурфурол (XIII), превращенный далее в 5-метилпирослизевую к-ту (XIV). При окислительной конденсации XII с III получено соединение, не содержащее CO-группы. Окисление **XII** HClO дало главным образом *транс*-изомер пентен-2-ин-4-овой к-ты. Для синтеза трех природных сложных эфиров *цис*-ряда $RC{\equiv}CC{\equiv}CCH{=}CHCOOCH_3$ (**XV**, R = *н*-C_3H_7 («лахнофиллиевый» эфир); **XVI**, R = *цис*-$CH_3CH{=}CH$ («матрикариевый» эфир); **XVII**, R = $CH_3C{\equiv}C$ («дегидроматрикариевый» эфир) исходили из *цис*-изомера **VI** (**XVIII**), который конденсировали соответственно с **III**, *цис*-пентен-2-ином-4 (XIX) или с пентадиином-1,3 (XX), причем образовались *цис*-децен-2-диин-4,6-ол-1 (XXI), *цис,цис*-декадиен-2,8-диин-4,6-ол-1 (**XXII**) и *цис*-децен-2-триин-4,6,8-ол-1 (**XXIII**). Одновременно с **XXI** выделен *цис,цис*-декадиен-2,8-диин-4,6-диол-1,10 (**XXIV**), а одновременно с **XXII** — *цис,цис*-декадиен-2,8-диин-4,6 (XXV). При этом также образовывались продукты конденсации 2 молекул **III**, **XIX** и **XX**. Из **XXI** через *цис*-изомер X (XXVI) получен XV, из **XXII** через *цис,цис*-декадиен-2,8-диин-4,6-овую к-ту (XXVII)—XVI, а из XXIII через *цис*-децен-2-триин-4,6,8-аль (XXVIII) и *цис*-децен-2-триин-4,6,8-овую к-ту (XXIX)—XVII. При действии водн. р-ра $KHCO_3$ из **XXIX** образовался лактон 4-оксидекадиен-2,4-диин-6,8-овой к-ты, т. пл. 135—136°. Все р-ции с *цис*-альдегидами, -кислотами и -эфирами проводили по возможности с защитой от света, во избежание превращения в *транс*-изомеры. Приведены данные ИК- и УФ-спектров полученных в-в. Смесь 4,8 *г* I и 48 *г* активированной MnO_2 в 400 *мл* CH_2Cl_2 встряхивали 2 часа при 18°; выход II 70%, т. кип. 60°/20 *мм*, т. пл. 12,5—13° (из пентана), $n^{20}D$ 1,4990; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 182° (разл.). Смесь 3,1 *г* II и 9,2 *г* III прибавлена к взвеси 41,5 *г* Cu_2Cl_2 и 67 *г* NH_4Cl в 200 *мл* воды при pH 3 (добавление HCl), через 15 мин. под поверхность жидкости при 0—10° за 2—2,5 часа введено 60 *мл* 100%-ной H_2O_2 и через 1 час (5°) прибавлена 10%-ная H_3PO_4; выделено 570 *мг* V, т. пл. 138—138,5° (из бзл.-петр. эф.), и после отгонки декадиина-4,6 2,6 *г* **IV**, т. кип. 100° (т-ра бани)/0,05 *мм*, т. пл. 17—17,5° (из пентана), $n^{22}D$ 1,5812; ДНФГ, т. пл. 135—135,5° (из сп.). Аналогично I VI окислен MnO_2 (8 час., 20°) в **VII**, выход 43%, т. кип. 61—62°/54 *мм*, т. пл. 18,5—19° (из пентана), $n^{21,5}D$ 1,5128—1,5132; ДНФГ, т. разл. > 150° (из сп.). Из 1,4 *г* **VII** и 5,1 *г* **III** при действии 23,5 *г* Cu_2Cl_2 и 37 *г* NH_4Cl в воде образовалось 390 *мг* **IX**, т. пл. 135—140°, и 1,16 *г* **VIII**, т. кип. 92—100° (т-ра бани)/0,1 *мм*, т. пл. 2—3°, $n^{17}D$ 1,6004; ДНФГ, т. пл. 195—196° (из сп.). При действии 2,5 *мл* 4,4 н. NaOCl на 320 *мг* **IV** в 90 *мл* CH_3OH и 75 *мл* воды (3 часа, 20°) получено 260 *мг* X, т. пл. 124—125° (из петр. эф.). Другим путем **X** получена из 500 *мг* **VIII**, 1,4 *г* Ag_2O и 200 *мг* KOH в 10 *мл* CH_3OH (24 часа, 20°). При окислении 9,6 *г* **XI** действием 96 *г* MnO_2 в 800 *мл* CH_2Cl_2 (100 час., 20°) образовались **XII**, выход 1,9 *г*, т. кип. 48—54°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4930; ДНФГ, т. пл. 152—153° (из сп.), и **XIII**, выход 1,1 *г*, т. кип. 66°/14 *мм*, $n^{25}D$ 1,5270; ДНФГ, т. пл. 211,5—213,5° (из сп.). Из **XIII** окислением получена **XIV**, т. пл. 108,5—109,5°. Смесь 1 *г* **XVIII**, 6,4 *г* **III**, 27 *г* Cu_2Cl_2 и 43 *г* NH_4Cl в 150 *мл* воды обработана 40 *мл* H_2O_2; образовались 146 *мг* **XXIV**, т. пл. 62—63° (из эф.-пентана), и 970 *мг* **XXI**, т. кип. 121—126° (т-ра бани)/ /0,4 *мм*, $n^{17}D$ 1,5630; 3,5-динитробензоат, т. пл. 91—92°. Из 105 *мг* **XXI** и 1 *г* MnO_2 в 15 *мл* CH_2Cl_2 (2 часа, 20°) получено 93 *мг* *цис*-альдегида ($n^{19}D$ 1,5780 после хроматографирования; ДНФГ $C_{16}H_{14}O_4N_4$, т. пл. 112—113°), который растворен в 15 *мл* ацетона и р-р обработан при т-ре —5° за 30 мин. 0,22 *мл* 6 н. р-ра CrO_3 в 12 н. H_2SO_4; через 1 час добавлено 40 *мл* воды; выделено 30 *мг* **XXVI**, т. пл. 72—74 и 59—60° (из петр. эф.; диморфизм); **XV** (из **XXVI** и CH_2N_2), т. пл. 31—32° (из пентана). Аналогично из 0,5 *г* **XVIII** и 4 *г* **XIX**, Cu_2Cl_2 и NH_4Cl получены **XXV**, т. кип. 47—60° (т-ра бани)/ /0,001 *мм*, $n^{19}D$ 1,6054, и **XXII**, выход 420 *мг*, т. кип. 112—114° (т-ра бани)/0,001 *мм*, $n^{19}D$ 1,6170—1,6174. Окислением MnO_2 42 *мг* **XXII** превращено в 40 *мг* неочищ. альдегида, который далее окислен CrO_3 в **XXVII** (5 *мг*), т. пл. 96,5—99,5°; **XVI**, т. пл. 34—35° (из пентана). Аналогично из 1 *г* **XVIII** и 8 *г* неочищ. XX ($n^{17}D$ 1,481) синтезирован **XXIII**, выход 540 *мг*, т. пл. 41—42,5° (из эф.-пентана). Действием MnO_2 120 *мг* **XXIII** окислено в **XXVIII**. т. пл. 48—58°, а последний действием CrO_3 — в **XXIX**, выход 74 *мг*, т. пл. 145° (разл.; из эф.-пентана); **XVII**, т. пл. 114—115° (из пентана). При попытке перекристаллизации **XXVIII** дал *транс*-изомер, т. пл. 93—106°. Часть LX см. РЖХим, 1958, 67660.
А. Берлин

70793. Галоидоэфиры. Способы получения и свойства. Исагулянц В. И., Белов П. С., Успехи химии, 1958, **27**, № 4, 488—516

Обзор. Библ. 137 назв.

70794. Гидразинолиз ε-капролактама. Адамек, Клицняр, Новотный (Hydrazinolyse des ε-Caprolactams. Adámek M., Klicnar J., Novotný A.), Collect. czechosl. chem. communs, 1958, **23**, № 1, 155—156 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1958, 7858.

70795. Нитрование додекана. Кимура, Касивая, Асахара (Kimura Chikai, Kashiwaya Kageaki, Asahara Teruzo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem., Sec., 1957, 60, № 12, 1543—1545 (японск.)

Нитрованием додекана посредством HNO_3 (*d* 1,38) в мол. отношении 1 : 1 при 180° 120 мин. получен мононитрододекан (I), выход 41,3%, одновременно выделены полинитрододеканы, выход 5%, и продукты окисления, выход 3,4%. По данным ИК-спектра I является в основном вторичным нитросоединением с примесью небольшого кол-ва первичного, то же подтверждает

гидрирование I (скелетный Ni, спирт. р-р, 40—50°) с образованием вторичного амина (проба с HNO_2), т. кип. 107—108°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4394, d_4^{20} 0,8020, и окисление I посредством H_2O_2 в щел. среде (40—50°, 4—6 час., 60—70°, 30 мин.) с образованием кетона, т. кип. 120—123°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4330, d_4^{20} 0,8304; семикарбазон, т. пл. 120—122°, лишь с незначительной примесью альдегида (по р-ции с фуксинсернистой к-той). Л. Яновская

70796. **Оптические изомеры α-[N-*бис*-(β-хлорэтил)-амино]-пропионамида. Айко, Гоно** (On the optical isomers of α-(N-*bis*-(β-chloroethyl)amino) propionamide. Aiko Isao, Gono Tsuneo), Pharmac. Bull., **5**, № 5, 487—488 (англ.)

Для сравнения биологич. активности выделены *d*- и *l*-формы α-[N,N-*бис*-(β-хлорэтил)амино]-пропионамида (I). При испытании на пораженных саркомой мышах *d*-I и *l*-I показали равную эффективность и токсичность. Из р-ра 39 *г* *dl*-I, 42,5 *г* *d*-камфор-β-сульфокислоты в смеси CH_3OH-ацетон (0°, 12 час.) получено 47 *г* *d*-камфор-β-сульфоната *l*-I (*l*-II), т. пл. 150—151° (разл.), $[\alpha]^{21}D$ +3,3° (*c* 3,0, *l* 1, вода). 9,3 *г* *l*-II нейтрализуют р-ром K_2CO_3, получают 3,4 *г* *l*-I, т. пл. 70—72°, $[\alpha]^{16}D$ —57° (*c* 3,0, *l* 1, сп.). Хлоргидрат *l*-I (III), т. пл. 189—191° (разл.), $[\alpha]^{15}D$ —17° (*c* 3,0, *l* 1, вода). Упариванием фильтрата после выделения *l*-II получено 7 *г* *d*-II, т. пл. 151—152° (из абс. сп.). *d*-I выделен разложением *d*-II конц. KOH, т. пл. 71—73°, $[\alpha]^{21}D$ +40,5° (*c* 3,0, *l* 1, сп.). 5,2 *г* III нагревают с конц. HCl (80°, 1 час), упаривают в вакууме, извлекают горячим ацетоном 3,4 *г* хлоргидрата *l*-N,N-бис-(β-хлорэтил)-аланина (*l*-IV), т. пл. 90°, $[\alpha]^{25}D$ —22° (*c* 3,0, *l* 1, вода). Из 5 *г* HCl-соли *d,l*-IV и 2,8 *г* NH_4-соли α-хлор-*d*-камфор-π-сульфокислоты (V к-та) в воде получены соль *dl*-IV и V, $C_{17}H_{28}O_6NSCl_3$, т. пл. 172—175°, $[\alpha]^{8}D$ +33,3° (*c* 3,0, *l* 1, вода). Г. Кондратьева

70797. **Каталитическая дегидроциклизация 2-этилбутадиена. Шуйкин Н. И., Нарышкина Т. И.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, № 4, 508—510

Дегидроциклизация 2-этилбутадиена (I) (550—600°, 20 *мм*, катализаторы алюмохромокалиевый или 5%-ный Pt-уголь, об. скорость 1,0 час$^{-1}$) приводит к метилциклопентадиену-1,3 (II), выход до 38%. Одновременно протекают р-ции деметилирования I и II, частичного гидрирования, изомеризации и гидрокрекинга. Из сопоставления результатов с ранее полученными вытекает, что углеводороды состава C_6 с разветвленной цепью обладают повышенной склонностью к дегидроциклизации по сравнению с линейным пентадиеном. Приводится спектр комб. расс. I. Т. Италинская

70798. **Стереохимия аддукта циклопентадиена с итаконовым ангидридом. Хилл, Окен** (Stereochemistry of the cyclopentadiene-itaconic anhydride adduct. Hill Richard K., Auken Thomas V. van), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 4, 626—627 (англ.)

Показано, что дикислота (I), получающаяся при гидролизе аддукта (II) циклопентадиена с итаконовым ангидридом, имеет COOH-группу в *экзо*-положении, а CH_2COOH-группу в *эндо*-положении, и, следовательно, образование аддукта происходит против принципа максим. накопления ненасыщенности. Обработка I $NaHCO_3$ и J_2 (1 *г* I растворяют в р-ре 1,3 *г* $NaHCO_3$ в 30 *мл* воды, прибавляют р-р 2,5 *г* J_2 и 5 *г* KJ в 15 *мл* воды, выдерживают 24 часа в темноте, фильтруют и подкисляют) привела к соответствующей йодлактонокислоте (III) (выход 1,5 *г*, т. пл. 212,5—214° (из сп.); метиловый эфир (IV), т. пл. 97—99° (из эф.)), которая, как показали ИК-спектры III и IV, содержит δ-лактонный цикл, могущий образоваться только в случае *экзо*-положения COOH-группы. Конфигурация II подтверждается также тем, что метанолиз его (смесь 5 *г* II и 50 *мл* CH_3OH выдерживают несколько дней при ~20°) приводит к монометиловому эфиру, т. пл. 58—61° (из эф.), который не дает йодлактона и, следовательно, имеет этерифицированную CH_2COOH-группировку в *эндо*-положении. Приведены ИК-спектры III и IV. В. Андреев

70799. **Конденсация диеновых соединений с метилметакрилатом. Синтез гидроароматических спиртов и углеводородов. Сопов Н. П., Ковнер М. Л.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 11, 2936—2941

При действии CH_3MgJ (I) и C_2H_5MgJ (II) на продукты конденсации (запаянная стеклянная трубка, р-ритель толуол, в присутствии гидрохинона, 150—160°, 15—18 час.) диенов-1,3 с метилметакрилатом и метилакрилатом [метиловые эфиры алкилциклогексен-3-карбоновых к-т (III)] образуются смеси спиртов и кетонов. Скорость р-ции и относительный выход спиртов и кетонов зависят от положения и кол-ва метильных групп в кольце. Очевидно, имеют место пространственные затруднения. Взаимодействие I или II (из 0,25 *г-атома* Mg и 0,28 моля I или II в 150 *мл* эфира) с 0,1 моля соответствующего III в 100 *мл* эфира протекает в условиях р-ции Гриньяра. Приводятся (исходный III, выходы спирта, кетона в %, непрореагировавший III в %): метиловый эфир циклогексен-3-карбоновой к-ты (IV), 100, —, —; 4-метил-IV, 100, —, —; 2-метил-IV, 86, —, 14; 2,5-диметил-IV, 57, 29, 14; 1-метил-IV, 71, 22, 7; 1,4-диметил-IV, 64, 8, 28; 1,2-диметил-IV, 29, 15, 56; 1,2,5,-триметил-IV, 35, 7, 58; 1,3,4-триметил-IV, 76, 3, 21; 1-метил-2,5-эндометилен-IV, 54, —, 46; 1-метил-2,5-эндоэтилен-IV (т. кип. 104,5—105,5°/ /20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4850, d_4^{20} 1,0389), 25, 42, 33. Ряд спиртов и кетонов получен впервые. Приводятся (спирт или кетон, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): диэтил-(1-метилциклогексен-3-ил-1)-карбинол, 131,5—132,5, 1,4950, 0,9486; диметил- (1,2-диметилциклогексен-3-ил-1)- карбинол, 111,5—112,5, 1,4939, 0,9545; диметил-(1,4-диметилциклогексен-3-ил-1)-карбинол, 117—118, 1,4915, 0,9476; диэтил-(1,4-диметилциклогексен-3-ил-1)-карбинол, 139—140, 1,4935, 0,9407; диметил-(1,2,5-триметилциклогексен-3-ил-1)-карбинол, 121—122, 1,4915, 0,9457; диэтил-(1,3,4-триметилциклогексен-3-ил-1)-карбинол, 149—150, 1,4955, 0,9418; этил-(1,2-диметилциклогексен-3-ил-1)-кетон, 104—105, 1,4765, 0,9354; этил-(1,4-диметилциклогексен-3-ил-1)-кетон, 113—114, 1,4745, 0,9322. При дегидратации третичных спиртов (нагревание в запаянной стеклянной трубке с полуторным избытком $(CH_3CO)_2O$, 200°, 4 часа) получают соответствующие углеводороды, (выход 65—70%. Приводятся (впервые полученный углеводород, т. кип. в °C/20 *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 1-(пентен-2-ил-3)-1-метилциклогексен-3, 98—99, 1,4870, 0,8734; 1-изопропенил-1,2-диметилциклогексен-3, 75,5—76,5, 1,4773, 0,8546; 1-изопропенил-1,4-диметилциклогексен-3, 79—80, 1,4783, 0,8514; 1-(пентен-2-ил-3)-1,4-диметилциклогексен-3, 115,5—117, 1,4862, 0,8738; 1-пропенил-1,2,5-триметилциклопентен-3, 89,5—90,5, 1,4855, 0,8756. Попытка дегидрировать 1-изопропенил-1,4-диметилциклогексен-3 (Pt/C, 325—350°) не увенчалась успехом. Т. Италинская

70800. **О *транс*-3,5-диметилциклогексаноне и отвечающем ему спирте. Корнюбер, Лемуан, Виван** (Au sujet de la *trans*-3,5-diméthylcyclohexanone et de son alcool. Cornubert Raymond, Lemoine Hubert, Vivant Gilbert), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 15, 1986—1989 (франц.)

Описан синтез *цис*-(I)- и *транс*-(II)-3,5-диметилциклогексанонов и установлена их конформация. Гидрирование 3,5-ксиленола (III) над Ni, осажденном на инфузорной земле [очень важна чистота исходного $Ni(NO_3)_2$], в автоклаве по методике (Skita, Faust, Chem. Ber., 1939, **72**, 1127) (200 *г* III, 50 *ат* H_2, 230°) привело к смеси спиртов (CC), выход 87%. Жидкая при 0° часть CC (выход 209 *г*; здесь и далее исходя из 600 *г* III) была окислена в кетон, превращенный затем в смесь твер-

дого (IV) (т. пл. 79°) и жидкого (при 0°) оксимов; последний (выход 47 *г*) переведен обратно в кетон, который при гидрировании над Pt в CH_3COOH, содержащей HCl, превратился в спирт (выход 13,5 *г*), дающий смесь динитробензоатов с т. пл. 139° (выход 10,8 *г*) и с т. пл. 64°, выход 4,8 *г*. При гидролизе последнего получен 3 (*Э*), 5 (*А*)-диметилциклогексанол-1 (*Э*) (V) [выход 28 *г* (из 3350 *г* III), т. кип. 82°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4580, d_4^{20} 0,908], окисление которого привело к II, т. кип. 62—63°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4463, d_4^{20} 0,903; семикарбазон, т. пл. 186—187°. Из IV выделен I, $n^{20}D$ 1,4425, d_4^{20} 0,893; семикарбазон, т. пл. 197—198°. Поскольку I имеет более низкие константы, чем II, а при гидрировании I дает два спирта, а II один, то I и II имеют приданную конформацию, которая согласуется только с кресловидной конформацией циклогексанового кольца, что подтверждает прежние данные о конформации I (РЖХим, 1954, 39391). В противоположность изомерным метилциклогексанолам, 2,6-диметилциклогексанонам и 3,5,5-триметилциклогексанолам, V и 3(*Э*), 5(*Э*)-диметилциклогексанол-1 (*Э*) (динитробензоат, т. пл. 73°) не переходят друг в друга под влиянием Na при 200° (50 час.). Аналогично I и II не переходят друг в друга при действии конц. H_2SO_4. В. Андреев

70801. Новая специфичная реакция ароматизации. Часть III. Ароматизация изолированных 1,4-дикетоциклогексановых колец. Робинс, Уокер (A new and specific aromatisation reaction. Part III. Aromatisation of isolated 1:4-dioxocyclohexane rings. Robins P. A., Walker James), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 409—421 (англ.)

Показано, что р-ция ароматизации 1,4-дикетоциклогексанового кольца в соединениях типа *цис*-1, 4-дикето-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафталина (*цис*-I), происходящая под влиянием р-ра NCl-газа в $CHCl_3$ и спирта и приводящая к алкилариловым эфирам, имеет место (хотя и в ограниченной степени) и в случае изолированных колец, когда невозможны как предварительная миграция 6,7-двойной связи в сопряженное с новым ароматич. ядром положение, так и образование галохромной соли, рассматривавшиеся ранее (РЖХим, 1957, 34365) как первые стадии ароматизации. Обработка *цис*-I р-ром HCl в $CHCl_3$ ($\sim$12 час. при $\sim$ 20°) или пропускание р-ра *цис*-I в петр. эфире и C_6H_6 через колонку с активированной щелочью Al_2O_3 привели к равновесной смеси *транс*-I [т. пл. 96—97° (из петр. эф.)] и небольшого кол-ва неизмененного *цис*-I. Строение *транс*-I подтверждено гидрированием над 2%-ным $Pd/SrCO_3$ в известный *транс*-1,4-дикетодекалин [т. пл. 119° (из петр. эф.)], образующийся также при изомеризации нагреванием с $(CH_3CO)_2O$ известного *цис*-1,4-дикетодекалина. Выдерживание *цис*-I с р-ром HCl в $CHCl_3$ и последующее прибавление CH_3OH (после чего выдерживают еще 60 час. при $\sim$ 20°) привели к *цис*-I, *транс*-I и продукту ароматизации — 5-метокси-1,4-дигидронафталину (II) [выход 17%, т. кип. 140° (в бане)/ /18 *мм*, $n^{23}D$ 1,5702; пикрат, т. пл. 115—116° (из сп.)], строение которого установлено по УФ-спектру и дегидрированием [0,5 *г* II, 20 *мл* C_2H_5COOH и 0,85 *г* хлоранила (III) кипятят 6 час.] в α-метоксинафталин. Прибавление CH_3OH к р-ру *цис-син*-1,4-дикето-5-фенил-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафталина (*цис-син*-IV) в $CHCl_3$-HCl с последующим выдерживанием ($\sim$ 12 час. при $\sim$ 20°) или пропускание р-ра *цис-син*-IV в C_6H_6 и петр. эфире через колонку с активированной щелочью Al_2O_3 приводили к смеси двух в-в, из которой удалось выделить, вероятно, *транс-анти*-IV, т. пл. 124—126° (из CH_3OH). При увеличении времени действия CH_3OH на р-р 10 *г цис-син*-IV в $CHCl_3$-HCl до 65 час. получена смесь в-в, из которой кристаллизацией и хроматографированием выделены *транс-анти*-IV (2,87 *г*), *цис-син*-1,1(4,4?)- диметокси-4(1?)-кето-5- фенил-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафталин (V) [выход 1,62 *г*, т. пл. 123—124° (из CH_3OH)], 8-метокси-1-фенил-1,4-дигидронафталин (VI) [выход 0,8 *г*, т. пл. 104—106° (из CH_3OH)] и 5,8-диметокси-1-фенил-1,4-дигидронафталин (VII), выход 0,35 *г*, т. пл. 110—111° (из CH_3OH). Строение VI установлено дегидрированием (кипятят 18 час. с III в анизоле) в 1-метокси-8-фенилнафталин (VIII) [т. пл. 55—56° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 119° (из CH_3OH)], структура которого вытекает из сравнения с другим возможным изомерным продуктом р-ции — 1-метокси-5-фенилнафталином (IX), синтезированным заведомым путем. Синтез VIII осуществить не удалось. Структура VII доказана его получением при метилировании 5,8-диокси-1-фенил-1,4-дигидронафталина [т. пл. 168—169° (из бзл.)], образующегося (выход 0,5 *г*) при выдерживании (6 дней) *цис-син*-1,4-дикето-5-фенил-1,4,5,8,9,10-гексагидронафталина (X) (1 *г*) с р-ром HCl в $CHCl_3$. Обработка *цис-син*-5-(*n*-метоксифенил)-1,4-дикето-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафталина (XI) р-ром HCl в $CHCl_3$ или Al_2O_3 (см. выше) привела к смеси стереоизомерных 5-(*n*-метоксифенил)-1,4-дикето-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафталинов, конфигурация которых не установлена, один стереоизомер (XII) имеет т. пл. 164° (из бзл.), другой (XIII) т. пл. 135—136° (из бзл.). При действии 2 *мл* CH_3OH на р-р 1 *г* XI в 40 *мл* р-ра HCl в $CHCl_3$ (24 часа) получена смесь XII (100 *мг*), XIII (0,52 *г*) и 8-метокси-1-(*n*-метоксифенил)-1,4-дигидронафталина (XIV), выход 70 *мг*, т. пл. 123—124° (из CH_3OH). Строение XIV установлено дегидрированием (кипятят 21 час с III в анизоле) в 1-метокси-8-(*n*-метоксифенил)-нафталин (XV) [т. пл. 77° (из CH_3OH)], структура которого следует из сравнения с другим возможным изомерным продуктом р-ции — 1-метокси-5-(*n*-метоксифенил)-нафталином (XVI), синтезированным заведомым путем. При действии CH_3OH (72 часа) на р-р XI (10 *г*) в $CHCl_3$-HCl получена смесь в-в, из которой кристаллизацией и хроматографированием выделены XII (2,03 *г*), XIV (1,09 *г*), небольшое кол-во в-ва состава $C_{20}H_{20}O_3$ (XVII) [т. пл. 76—76,5° (из CH_3OH); при дегидрировании дает XVI] и 1,1-(4,4?)-диметокси-4(1?)-кето-5- (*n*-метоксифенил)- 1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафталин [выход 1 *г*, т. пл. 132—133° (из бзл.-петр. эф.)], при гидролизе образовавший четвертый стереоизомерный 5-(*n*-метоксифенил)-1,4-дикето-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафталин (XVIII) [т. пл. 155—156° (из бзл.-петр. эф.)], конфигурация которого не выяснена. Обработка *цис*-1,4-дикето-6-фенил-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидронафталина (*цис*-XIX) (9 *г*) р-ром HCl в $CHCl_3$ и CH_3OH (64 часа) привела к смеси *транс*-XIX, 8-метокси-3-фенил-1,2-дигидронафталина (2,55 *г*) и, вероятно, 5-метокси-3-фенил-1,2-дигидронафталина (XX) [выход 0,58 *г*, т. пл. 59—60° (из петр. эф.)], незначительно отличающегося (возможно из-за наличия примесей) от XX, приготовленного заведомым путем и при дегидрировании давшего 1-метокси-7-фенилнафталин (XXI), т. пл. 67—68°. Авторы полагают, что способность к ароматизации является общим свойством 1,4-дикетоциклогексанового кольца и степень, в которой проходит эта р-ция, определяется лишь устойчивостью промежуточных соединений. Описанным методом (Fieser L., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3165) из 65 *г* *n*-бензохинона (XXII) и 40 *г* бутадиена в 300 *мл* лед. CH_3COOH приготовляют аддукт, который, не выделяя, обрабатывают 100 *г* Zn-пыли и получают I, выход 44 *г*, т. пл. 103—105° (из бзл.-петр. эф.). 24,35 *г* 1-фенилбутадиена-1,3, 19 *г* XXII и 250 *мл* CH_3OH выдерживают несколько часов и получают X [выход 30,45 *г*, т. пл. 100—102° (из петр. эф.)], при восстановлении Zn-пылью в лед. CH_3COOH, превратившийся в *цис-син*-IV, выход 26,7 *г*, т. пл. 139—140° (из бзл.-петр. эф.). Р-р 3 *г* 5-метокситетралона-1 (XXIII) в 50 *мл* эфира прибавляют к кипящему р-ру C_6H_5MgBr (из 0,8 *г*

Mg и 5,3 *г* C_6H_5Br) в 25 *мл* эфира, кипятят 0,5 часа и получают маслообразный 8-метокси-4-фенил-1,2-дигидронафталин (выход 2,11 *г*), дегидрирование которого с помощью III в кипящем анизоле привело к **IX**, т. пл. 81—82°. Аналогично из **XXIII** и *п*-$CH_3OC_6H_4MgBr$ получают 8-метокси-4-(*п*-метоксифенил)-1,2-дигидронафталин (**XXIV**), т. пл. 125—126°, при дегидрировании (кипятят 6 час. с III в анизоле) давший **XVI**, т. пл. 130—131° (из бзл.-петр. эф.). Р-р 5 *г* 1-(*п*-метоксифенил)-бутен-2-ола-1 в 50 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа с кристалликом J_2, отделяя образующуюся воду, затем прибавляют 3,26 *г* **XXII**, выдерживают 65 час. и получают *цис-син*-5-(*п*-метоксифенил)- 1,4-дикето-1,4,5,8,9,10- гексагидронафталин [выход 4,39 *г*, т. пл. 106° (из петр. эф.)], при восстановлении Zn-пылью в лед. CH_3COOH образовавший XI, выход 4,28 *г*, т. пл. 113—114° (из бзл.-петр. эф.). Метилируют 50 *г* технич. 1,7-диоксинафталина с помощью $(CH_3)_2SO_4$ и получают **1,7-диметоксинафталин** [выход 17,6 *г*, т. кип. 123—130°/0,4 *мм*, $n^{22}D$ 1,6208], 10,4 *г* которого восстанавливают Na (20 *г*) в кипящем *н*-C_4H_9OH, получают 8-метокситетралон-2 [выход 3,8 *г* т. пл. 58—59° (из петр. эф.)], при обработке C_6H_5MgBr (см. выше), давший **XX**, т. пл. 51—52° (из петр. эф.). Приведены УФ-спектры II, *цис-син*-**IV**, *транс-анти*-IV, V—IX, XI—XVIII, **XX**, **XXI**, **XXIV** и ИК-спектр **V**. Часть II см. РЖХим, 1957, 57490. В. Андреев

70802. **Влияние аминов на каталитическое гидрирование хлорбензола. Пилинг, Шипли** (Effect of amines on the catalytic hydrogenation of chlorobenzene. Peeling E. R. A., Shipley D. K.), Chemistry and Industry, 1958, № 12, 362—363 (англ.)

Установлено, что гидрирование хлорбензола (I) над Pt (из PtO_2) в водн. спирте протекает в 2 стадии. Первая стадия, имеющая нулевой порядок относительно I, состоит в гидрогенолизе и приводит к бензолу (II) и HCl, а вторая стадия, также имеющая нулевой порядок относительно I и II, состоит в гидрировании II. Скорость первой стадии (1,04 ммоль/мин.) выше, чем второй ($1{,}4 \cdot 10^{-1}$ ммоль/мин.). Добавка алициклич. аминов оказывает ингибирующее действие (ИД) на протекание обеих стадий. Далее перечисляются название амина, его кол-во (в ммолях на 10 ммолей I), скорость гидрогенолиза I (в ммоль/мин.), скорость гидрирования II (в ммоль/мин.): циклогексиламин (III), 3, 0,03, $5 \cdot 10^{-4}$; пиперидин (**IV**), 2, 0,02, $1{,}5 \cdot 10^{-3}$; N-метилпиперидин, 7, 0,54, $1{,}8 \cdot 10^{-3}$; N-этилпиперидин, 5, 0.6, $1{,}2 \cdot 10^{-3}$; N,N,-диметилциклогексиламин, 7, 0,64, $1 \cdot 10^{-3}$; N,N,-диэтилциклогексиламин, 7, 0,52, $3 \cdot 10^{-3}$. ИД аминов меньше сказывается на гидрогенолизе, чем на гидрировании, что подтверждает различный характер адсорбции органич. в-ва на катализаторе при этих процессах. ИД III и IV сильнее, чем *трет*-аминов, вследствие меньшей адсорбируемости последних из-за пространственных препятствий, создаваемых алкильными группами, связанными с азотом. Л. Хейфиц

70803. **Синтез и конфигурация *цис*-8-метилгидриндана. Конрой, Коэн** (Synthesis and configuration of *cis*-8-methylhydrindane. Conroy Harold, Cohen Elliott), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 4, 616—618 (англ.)

Синтезирован (+)-*цис*-8-метилгидриндан (I), абс. конфигурация которого вытекает из строго установленной конфигурации исходного в-ва — *цис*-2-метил-2-карбоксициклопентил-(1)-уксусной к-ты (II), сравнения кривых вращательной дисперсии (+)-*цис*-8-метилгидринданона-5 (III) и копростанона-3 (РЖХим, 1958, 43476) и из ИК-спектра I. К р-ру 459,5 *г* рацемич. II в миним. кол-ве горячей воды прибавляют 1948 *г* бруцина (IV) и воду для полного растворения и получают соль II с IV, из которой после 21 кристаллизации и обработки 10%-ной HCl выделяют 89 *г* (+)-II, т. пл. 114°, $[\alpha]^{21}D$ +37° (*c* 4; хлф.); в маточном р-ре получают неочищ. (—)-II, выход 109 *г*, $[\alpha]^{25}D$ —6,4°. Из (+)-II приготовляют (+)-этиловый эфир *цис*-2-метил-2-карбэтоксициклопентил-(1)-уксусной к-ты (V к-та) [выход 68%, т. кип. 87—89°/0,5 *мм*, $[\alpha]^{25}D$ +23 (*c* 7; хлф.)], частичное омыление 70 *г* которого (кипятят с водно-спирт. р-ром 11,5 *г* NaOH) и последующее кипячение с 41,8 *г* $SOCl_2$ приводят к (+)-хлорангидриду **V** (**VI**), выход 88,6%, т. кип. 75—78°/0,35 *мм*, $n^{27}D$ 1,4635, $[\alpha]^{27}D$ +21,8 (*c* 7; хлф.). Взаимодействием 58 *г* **VI** с Na-малоновым эфиром (из 101 *г* малонового эфира и 15 *г* NaH) в C_6H_6 с последующим гидролизом и декарбоксилированием приготовляют (+)-*цис*-2-метил-2-карбэтоксициклопентил-(1)-ацетон [выход 30 *г*, т. кип. 77—85°/0,4—0,8 *мм*, $n^{27}D$ 1,4505, $[\alpha]^{27}D$ +29,6° (*c* 4; хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 72° (из сп.)], при циклизации которого описанным методом (Conroy H., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1889; 1952, **74**, 491, 3046) под влиянием NaH в C_6H_6 получают (+)-*цис*-8-метилгидриндандион-5,7 (**VII**), выход 70%, т. пл. 151—152°, $[\alpha]^{26}D$ +28,5° (*c* 3; хлф.). Смесь 20,5 *г* **VII**, 100 *мл* C_6H_6, 40 *мл* абс. спирта и 0,5 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ нагревают до тех пор, пока т-ра отходящих паров не достигнет 67°, и получают (+)-*цис*-5-этокси-8-метилгидринден-5-он-7 [выход 84%, т. кип. 83—84°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5085, $[\alpha]^{26}D$ +14,7° (хлф.)], при восстановлении $LiAlH_4$ и последующем осторожном кислотном гидролизе превращающийся в (+)-*цис*-8-метилгидринден-6-он-5 (**VIII**), выход 84,5%, т. кип. 57—59°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4995, $[\alpha]^{25}D$ +29,4° (*c* 4; хлф.). При гидрировании **VIII** в CH_3OH над Pt (из PtO_2) образуется **III** ($n^{25}D$ 1,4790, $[\alpha]^{25}D$ +15,2°; дибензилиденовое производное, т. пл. 124—125°), 3,5 *г* которого нагревают 2 часа при 135° со смесью 4 *г* KOH, 80 *мл* диэтиленгликоля и 7 *г* 85%-ного гидразингидрата, затем отгоняют воду, нагревают еще 4 часа при 200° и после разбавления водой и экстрагирования пентаном получают I, т. пл. 5°, $[\alpha]^{26}D$ +3° (*c* 6; хлф.). В. Андреев

70804. **Восстановление циклических соединений. Часть III. Получение и циклодегидратация некоторых ненасыщенных третичных спиртов. Анселл, Селлек** (Reduced cyclic compounds. Part III. The preparation and cyclodehydration of some unsaturated tertiary alcohols. Ansell M. F., Selleck M. E.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1167—1171 (англ.)

Синтезированы *транс*-2-метилоктен-6-ол-2 (I), 2-метилдодекадиен-6,10-ол-2 (II) и 2-метилгексадекатриен-6,10,14-ол-2 (III), которые при циклодегидратации нагреванием с 85%-ной H_3PO_4 (1 час при 100—140°) превращаются соответственно в 2,3,3-триметилциклогексен (IV) (выход 46%, т. кип. 143—146°, $n^{20}D$ 1,4502—1,4540), смесь $\Delta^{5(6)}$- и $\Delta^{6(7)}$-1,1,5-триметилоктагидронафталинов (V — смесь) (выход 55%, т. кип. 100—106°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4803—1,4810) и смесь $\Delta^{6(7)}$- и $\Delta^{7(8)}$-1,1,8-триметилдодекагидрофенантренов (VI — смесь), выход 72,5%, т. кип. 91—102°/10^{-3} *мм*. Для получения I *транс*-6-бромгексен-2 (т. кип. 42°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4690; тиуронийпикрат, т. пл. 152—153° (из сп.)) переводят в гриньярово соединение, которое с ацетоном дает I, выход 69%, т. кип. 82—83°/ /14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4444. При дегидратации I образуется 2-метилгексадиен-2,6, т. кип. 144°, $n^{20}D$ 1,4384. II получен следующим образом. 2,3-дихлортетрагидропиран (VII) с $CH_3CH{=}CHCH_2CH_2MgBr$ (**VIII**) дает 3-хлор-2-(пентен-3′-ил)-тетрагидропиран (выход 43,5%, т. кип. 123—140°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,4758—1,4793), который при обработке Na превращается в декадиен-4,8-ол-1 (выход 78%, т. кип. 124—126°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4654; 3,5-динитробензоат, т. пл. 43—45° (из петр. эф.)); последний обработкой PBr_3 в C_5H_5N (охлаждение льдом) переводят в 10-бромдекадиен-2,6 (выход 64%, т. кип. 114—116°/ /10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4845; тиуронийпикрат, т. пл. 130—131° (из сп.)), гриньярово соединение которого с ацетоном дает II, выход 29%, т. кип. 131—135°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4640.

III синтезирован следующим образом. 2,3-дихлортетрагидрофуран с VIII дает 3-хлор-2-(пентен-3′-ил)-фуран (выход 61,5%, т. кип. 90—105°/9—11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4705—1,4745), превращающийся при обработке Na в нонадиен-3,7-ол-1 (IX), выход 81%, т. кип. 98—100°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4657—1,4663. IX при действии PBr_3 в C_5H_5N (охлаждение льдом) дает 9-бромнонадиен-2,6 (выход 56,5%, т. кип. 86—88°/7—8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4872), а при обработке $SOCl_2$ в C_5H_5N и затем 100%-ной HCOOH превращается в 9-хлорнонадиен-2,6 (X), выход 79,5%, т. кип. 86—88°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4668. X переводят в гриньярово соединение, которое с VII дает 3-хлор-2-(нонадиен-3′,7′-ил)-тетрагидропиран, т. кип. 75—120°/10^{-3} *мм*, превращающийся при действии Na в тетрадекатриен-4,8,12-ол-1 (выход 33,5%, т. кип. 100—104°/10^{-3} *мм*, $n^{20}D$ 1,4797—1,4801); последний при обработке $SOCl_2$ в C_5H_5N, а затем HCOOH дает 14-хлортетрадекатриен-2,6,10 (выход 68,5%, т. кип. 98—102°/5·10^{-3} *мм*, $n^{20}D$ 1,4785—1,4795), гриньярово соединение которого с ацетоном превращается в III, выход 49,5%, т. кип. 108—110°/ /10^{-3} *мм*, $n^{20}D$ 1,4763—1,4768. Гидроксилирование IV HCOOOH (2 часа при 40°) приводит к 2,3,3-триметилциклогександиолу-1,2, т. кип. 110—120°/7—8 *мм*, т. пл. 115—116° (из петр. эф.). II представляет собой смесь 6,7 (*транс*)-, 10,11 (*цис*)- и 6,7 (*транс*)-, 10,11 (*транс*)-изомеров с преобладанием последнего; III также не является стереохимически чистым и имеет однозначную *транс*-конфигурацию лишь при 6,7-двойной связи. Строение IV подтверждено ИК-спектром, а также гидрированием над Pt (из PtO_2) и образованием 5,6-диметил-6-оксогептановой к-ты (семикарбазон, т. пл. 169—171° (из сп.)) при озонолизе I; строение V — гидрированием над Pt (из PtO_2), а строение VI — гидрированием над Pt (из PtO_2) и дегидрированием VI с помощью Se (24 часа при 360°) в 1,8-диметилфенантрен. Приведен ИК-спектр IV. Часть II см. РЖХим, 1958, 11228. Л. Хейфиц

70805. Новое конъюгированное макроциклическое соединение. Эглинтон, Галбрейт (A novel conjugated macrocycle. Eglinton G., Galbraith A. R.), Proc. Chem. Soc., 1957, Dec., 350—351 (англ.)

При окислительной конденсации (РЖХим, 1957, 44476) о-ди-этинилбензола получено желтое легко кристаллизующееся из C_6H_6 в-во состава $C_{30}H_{12}$ (I), выход 30%, содержит 0,5 *моля* кристаллизационного C_6H_6 (взрывает при ударе и нагревании выше 80°, при ~ 20°



разлагается за несколько дней, не изменяется при — 5°). Строение I подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и спектральных исследований. При каталитич. гидрировании I (Pt) получена смесь гидроароматич. соединений и небольшое кол-во бесцветного в-ва состава $C_{30}H_{36}$ (т. пл. 136—138°), имеющего ожидаемый для продукта гидрирования I УФ-спектр. Приведены ИК- и УФ-спектры I. В. Андреев

70806. Окислительное нитрование ароматических соединений. Лаптев Н. Г., В сб.: Реакции и методы исслед. орган. соединений. Кн. 7. М., Госхимиздат, 1958, 223—254

Обзор. Библ. 73 назв.

70807. Реакция Гаттермана — Коха. Мачинская И. В. В сб.: Реакции и методы исслед. орган. соединений. Кн. 7. М., Госхимиздат, 1958, 277—306

Обзор. Библ. 93 назв.

70808. Реакция Гаттермана. Мачинская И. В. В сб.: Реакции и методы исслед. орган. соединений. Кн. 7. М., Госхимиздат, 1958, 307—365

Обзор. Библ. 131 назв.

70809. Алкилирование ароматических углеводородов псевдобутиленом в присутствии катализаторов $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$. Швецова Л. С., Тр. Воронежск. ун-та, 1957, 60, № 3, 23—29

Изучено алкилирование C_6H_6, *изо*-$C_3H_7C_6H_5$ (I), *н*-$C_4H_9C_6H_5$ (II) и *втор*-$C_4H_9C_6H_5$ (III) псевдобутиленом (IV) в присутствии катализаторов (КТ): $BF_3 \cdot H_3PO_4$ (V) и $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ (VI). Применявшийся IV выделялся из побочных продуктов произ-ва синтетич. каучука. В смесь ароматич. углеводорода (АУ) и КТ вводили IV, перемешивали 2 часа, выливали в воду и перегоняли продукты р-ции (ПР). Перечисляются АУ, КТ, мол. соотношения АУ : IV : КТ, т-ра р-ции в °С, продолжительность введения IV в часах, выход ПР в %, выход моноалкилированного ПР в % и его т. кип. в *°С/мм*: C_6H_6 V. 3 : 1 : 0,5, 30—35, 2, 88,5, 82,3, 170—175; C_6H_6, V, 2 : 1 : 0,2, 45—50, —, 81,8, 73,6, —; C_6H_6, VI, 3 : 1 : 0,5, 30—35, —, 76,4, 64,6, —; C_6H_6, VI, 2 : 1 : 0,2, 45—50, —, 78,4, 60,6, —; I, V, 3,5 : 1 : 0,2, 50—60, 0,75, 77,9, 65,5, 78—85/3; I, V, 2 : 1 : 0,2, 50—60, 1, 71,8, 54,9, 70—77/3; III, V, 4 : 1 : 0,4, 50, 0,67, 52,6, 38,7, 104—107/5; II, V, 2 : 1 : 0,2, 50, 1, 48,9, 31,9, 105—110/3; II, V, 1 : 1 : 0,2, 50, 0,75, 55,5, 30,2, 93—99/2. После фракционирования ПР имели следующие константы (перечисляются ПР, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}): III, 171,5—172, 1,4890, 0,8627; 1,4-(*втор*-C_4H_9)$_2C_6H_4$, 74—74,5/2, 1,4890, 0,8578; 1,4-*втор*-$C_4H_9C_6H_4C_4H_9$-*н*, 76—78/1—2, 1,4850, 0,8555; 1,4-*втор*-$C_4H_9C_6H_4CH(CH_3)_2$, 57,5—58,5/2,1,4876, 0,8589. П. Аронович

70810. Конденсация алкилбензолов с галоидпроизводными изобутилена. Граменицкая В. Н., Никишин Г. И., Петров А. Д., Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 3, 497—500

Описана конденсация хлористого металлила (I) с C_6H_5R (II), где R = CH_3, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *трет*-C_4H_9, $(CH_3)_3CCH_2$, в присутствии H_2SO_4 как катализатора, выход 64—98%. К смеси 1 моля II и H_2SO_4 прибавляют I со скоростью 1 *моль/час*, перемешивают 12 час., промывают водой, II и I отгоняют при 40—80°/90—100 *мм*. Продукты конденсации выделяют разгонкой в вакууме. При изменении соотношения I : H_2SO_4 от 1 : 0,15 до 1 : 0,5 и снижении т-ры с 20 до 0° выход с 64% увеличивается до 98%. Все β-хлор(или бром)-*трет*-бутилалкилбензолы (АБ) могут быть с успехом применены в р-ции Гриньяра. Приведены АБ, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}: $C_6H_5C(CH_3)_2CH_2Br$, 76,5/2, —, 1,5454, 1,2818; $C_6H_5C(CH_2Cl)_2CH_3$, 76—77/1, —, 1,5498, 1,1695; *n*-$CH_3C_6H_4C(CH_3)_2CH_2Cl$ с примесью *м*-изомера, 82,5—84/1, —, 1,5240, 1,0247; *n*-$C_2H_5C_6H_4$-$C(CH_3)_2CH_2Cl$ с примесью *м*-изомера, 93—94/1, —, 1,5210, 1,009; *n*-*изо*-$C_3H_7C_6H_4C(CH_3)_2CH_2Cl$ с примесью *м*-изомера, 110—112/3, —, 1,5156, 0,9937; *n*-*трет*-$C_4H_9C_6H_4$-$C(CH_3)_2CH_2Cl$, 113—114/1, 53,5, —, —; то же с примесью *м*-изомера, 107—108/1, —, 1,5140, 0,9862; *n*-*трет*-C_4H_9-$C_6H_4C(CH_3)_2CH_2Br$, 137—138/1, 36,5, —, —; *n*-$C_5H_{11}C_6H_4$-$C(CH_3)_2CH_2Cl$ с примесью *м*-изомера, 114—116/1, —, 1,5145, 0,9780. А. Сладков

70811. Магнийорганический синтез и свойства 1,1,1-трифенилалкилметанов, 1,5-дифенил-3-бензилпентана, 1-фенил-3-(2-фенилэтил)-тридекана. II. Чельцова М. А., Петров А. Д., Егоров Ю. П., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 945—950

Для выяснения зависимости между строением и т-рами застывания синтезирован ряд углеводородов по ранее описанной методике (см. предыдущее сообщение, РЖХим, 1957, 63445). Приведены углеводород, т. кип. в °С/*мм*, *nD*/°С, d_4/°С, т. заст. в °С, вязкость при 0, 20, 50, 100 и 150° в *сст*: $(C_6H_5)_3CC_7H_{15}$, 220/4, 1,5730/40, 1,0036/40, 15 (стекло), —, —, 572, 15, 3,7; $(C_6H_5)_3CCH(CH_3)C_6H_{13}$, 207—208/3, 1,5662/40, 0,9960/40, 15 (стекло), —, —, 422, 15,8, 4,9; $(C_6H_5)_3CC_9H_{19}$, 189—190/2, 1,5620/40, 0,9842/40, 30, —, —, 91, 8,2, 2,9; $(C_6H_5)_3$-

$CC_{10}H_{21}$, 248—249/3, —, —, 42, —, —, 92, 10,6, 3,3; $(C_6H_5CH_2CH_2)_2CHCH_2C_6H_5$, 171—172/1, —, —, 55, —, —, —, —, —; $(C_6H_5CH_2CH_2)_2CHC_{10}H_{21}$ (I), 176—177/1, 1,5169/20, 0,9154/20, —60 (стекло), —, 12,1, 4,4, —, —; $(C_6H_{11})_3CC_4H_9$ (C_6H_{11} — циклогексил), —, 168—169/0,5, —, 50, —, —, —, —, —; $(C_6H_{11})_3CCH(CH_3)C_6H_{13}$, 166—167/0,5, 1,5035/40, 0,9269/40, 2 (стекло), —, —, 431, 16,5, 4,0; $(C_6H_{11})_3CC_9H_{19}$, 200—201/3, 1,4980/40, 0,9167/40, 3 (стекло), —, —, 133,6, 8,2, 4,4; $(C_6H_{11})_3CC_{10}H_{21}$ 175—176/1, 1,4980/40, 0,9119/40, —5 (стекло), —, —, 130, 12,1, 3,4; $(C_6H_{11}CH_2CH_2)_2CHCH_2C_6H_{11}$, 194—195/1, 1,4920/20, 0,9035/20, —20 (стекло), —, 501,5, 48,4, 7,0, 2,4; $(C_6H_{11}CH_2CH_2)_2CHC_{10}H_{21}$, 216—217/1, 1,4800/20, 0,8995/20, —50 (стекло), 170,9, 47,5, 18,3, 14,5, 2,07; $(C_6H_{11})_2$-CHC_9H_{19}, 146—147,3, 1,4820/20, 0,8879/20, —10 (стекло), 168,3, 44,9, 10,8, 2,6, 1,4; $(C_6H_{11})_2CHCH(CH_3)C_6H_{13}$, 156—157,4, 1,4960/20, 0,9090/20, —, —, —, —, —, —; $(C_6H_{11})_3$-CC_4H_9-*изо*, —, —, —, 47, —, —, —, —, —; $(C_6H_{11})_3CC_6H_{13}$, —, —, —, 10 (стекло), —, —, 431, 16,5, 4,0. При взаимодействии $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$ с $C_6H_5CH_2CH_2MgBr$ получают 1,5-дифенил-3-бензилпентанол-3 с выходом 30%, т. кип. 263°/5 *мм*, 225°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5855, d_4^{20} 1,0658. При дегидратации последнего получают соответствующий олефин, выход 53%, т. кип. 206—207°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5890, d_4^{20} 1,0307. Аналогично из этилового эфира ундециленовой к-ты получают 1-фенил-3-(2-фенилэтил)-тридецен-12-ол-3 с выходом 82%, т. кип. 263°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5315, d_4^{20} 0,9585; дегидратация последнего приводит к смеси диенов с выходом 60%, т. кип. 195°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5307, d_4^{20} 0,9364, гидрирование которых над Ni дает I с выходом 91,7%. В. Беликов

70812. **Восстановление полициклических фенолов в углеводороды. Пеллетьер, Лок** (Reduction of polycyclic phenols to hydrocarbons. Pelletier S. William, Locke David M.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 131—133 (англ.)

Ранее описанный (РЖХим, 1956, 39518) метод превращения фенолов через арилдиэтилфосфаты (АФ) в ароматич. углеводороды применен к малым кол-вам (50—200 *мг*) полициклич. фенолов. Выходы чистых углеводородов составили 18—52%. Метод может быть использован для восстановления диоксисоединений, содержащих OH-группы в разных ядрах. Р-р 170 *мг* фенилфенола (I) в 2 *мл* р-ра диэтилфосфата в CCl_4 (75 *мг/мл*) обрабатывали 0,18 *мл* $(C_2H_5)_3N$ и оставляли при 20° на 24 часа. Смесь разбавляли 10 *мл* $CHCl_3$ и выделяли 288 *мг* соответствующего АФ, к р-ру которого в 1 *мл* безводн. тетрагидрофурана при охлаждении добавляли 4 *мл* жидкого NH_3 и 43 *мг* Na. Смесь встряхивали, добавляли 1 *мл* спирта и после испарения NH_3, обработки смесью $CHCl_3$-вода и промывания получали 54 *мг* бифенила (II), который очищали хроматографией на Al_2O_3 в C_6H_6; выход **II** 47,7%, т. пл. 68—70°. Аналогично получали (приведены фенол, углеводород, выход в %): β-нафтол (**III**), нафталин (**IV**), 47; фенилфенол (**V**), **II**, 50; 2-оксифлуорен (**VI**), флуорен (**VII**), 27; 3-фенантрол (**VIII**), фенантрен (**IX**), 39; 2,2-диоксибифенил (**X**), **II**, 52; 2,7-нафталиндиол (**XI**), **IV**, 17; 1,1′-ди-2-нафтол (**XII**), 1,1′-бинафтил (**XIII**), 18. 100 *мг* 9-фенантрола превращали в АФ и к р-ру его в 2 *мл* эфира добавляли жидкий NH_3 до объема 7 *мл* и 23 *мг* Na, выделяли **IX**, выход 25%, т. пл. 96—98%. Аналогично получали (обозначения те же): **III, IV, 3; I, II, 48; V, II, 39; VI, VII, 18;** 1-фенантрол, **IX**, 30; фенантрол, **IX**, 33; **VIII, IX**, 30; фенол $C_{18}H_{16}O$ (полученный из рубиэрвина см. РЖХим, 1958, 43494), 1′-метил-1,2-циклопентанофенантрен, 36; **X, II, 42; XI, IV, 2; XII, XIII, 18.** В. Антонов

70813. **Перегруппировка Кляйзена *м*-аллилокситолуола. Дубравкова, Ежо, Шефчович, Вотицкий** (Claisenov prešmyk *m*-alyloxytoluénu. Dúbravková L., Ježo I., Šefčovič P., Votický Z.), Chem. zvesti, 1958, **12**, № 1, 24—28 (словацк.; рез. русск., нем.)

При несколько измененной перегруппировке Кляйзена (ПК) $3\text{-}CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4CH_3$ (**I**) образуются 2-аллил-3-метил-(**II**), 2-аллил-5-метил-(**III**) и 4-аллил-3-метил-(**IV**)-фенолы. Строение **II, III** и **IV** доказывают а) хроматографич. разделением на бумаге; б) выделением 3- и 4-метоксифталевых, а также 2-метокситерефталевых к-т (12,6 и 82% соответственно), получаемых после метилирования $(CH_3)_2SO_4$ продуктов ПК, восстановления полученных метиловых эфиров фенолов на Pt (из PtO_2) и окислением $KMnO_4$. 1 моль **I** нагревают за первый час до 210° и за последующие 2 часа до 220—230°, плав растворяют в эфире, несколько раз промывают 15%-ным NaOH, объединенный щел. экстракт подкисляют конц. HCl, извлекают эфиром, из экстракта выделяют 90% продукта ПК, т. кип. 110—112°/11 *мм*. В. Скородумов

70814. **Синтез фенола и ацетона из кумола. II. Первые работы по получению синтетического кумола методом кислотного алкилирования бензола пропиленом на фосфорнокислом катализаторе. Целлер. III. Окисление кумола в гидроперекись кумола в эмульсии. Лещинский, Радоневич, Тейхерт** (Synteza fenolu i acetonu metodą kumenową. II. Wstępne prace nad otrzymywaniem syntetycznego kumenu metodą ciśnieniowego alkilowania benzenu propylenem wodec kontaktu fosforanowego. Celler W.), III. Utlenianie kumenu do wodoronadtlenku kumenu w układzie emulsyjnym. Leszczyński Z., Radoniewicz H., Teichert A.), Przem. chem., 1957, **13**, № 12, 701—703, 703—708 (польск.; рез. русск., англ.)

II. Проведено исследование по получению кумола (**I**) алкилированием C_6H_6 (**II**) пропиленом (**III**) над фосфорнокислым катализатором (**IV**) в газовой фазе. В первых опытах одновременно проводили дегидратацию изопропилового спирта (**V**) над катализатором состава 50% Al_2O_3 + 50% каолина (**VI**) при 390—400° (выход 97%) и алкилирование **II** полученным **III** над **IV** в одном аппарате. В нижнюю часть аппарата загрузили 1,9 *л* **IV**, в верхнюю часть 800 *мл* **VI**, т-ра верха 350—400°, низа 300° (30 *ат*); смесь **II** и **V** подавали со скоростью 600 *мл/час*, выход алкилпроизводных ~ 20%. В следующих опытах обе стадии процесса проводили над **IV** в том же аппарате при т-ре верха 390—400°, низа 300—340°, скорости 850 *мл* в 1 час на 2 *л* катализатора, при мол. отношении **II** : **V** = 3 : 1, выход **I** 90% (на прореагировавший **II**) $n^{20}D$ 1,4911, d_4^{20} 0,867 (после очистки H_2SO_4 и перегонки). После 10 дней работы активность **IV** не изменилась.

III. Проводилось исследование окисления **I** O_2 при 75—95° (±1°) в гидроперекись **I** (**VII**) в 50%-ной водн. эмульсии в присутствии Na_2CO_3 и стеаратов Ca, Na, Mn, Co или Cu. Окисление проводили в стеклянном реакторе емк. 200 *мл*, снабженном спиральным холодильником и рубашкой, через которую циркуляционным насосом непрерывно подавалось нагретое масло. Окисляли различные образцы **I**: 1) полученного сернокислотным алкилированием **II** действием **V** при нормальном давлении, 2) алкилированием в газовой фазе под давлением (заводской продукт) и 3) регенерированного **I** после окисления. На скорость окисления **I** влияет его чистота, отношение **I**: вода, скорость подачи O_2, т-ра. При работе на чистом **I** (т. кип. 152,4°, $n^{20}D$ 1,4904, d_4^{20} 0,8615) оптимальные условия: 85°, **I** : : вода = 1 : 2, скорость подачи кислорода 20 *л* на 100 *мл* **I** в 1 час, эмульгатор — стеарат Na; содержание **VII** в реакционной массе через 30 час. достигает 62%. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 51190. А. Сладков

70815. **Получение винилфенолов и изопропенилфенолов. Корсон, Хейнцелман, Шварцман,**

Тифентал, Локкен, Никкелс, Атвуд, Павлик (Preparation of vinylphenols and isopropenylphenols. Corson B. B., Heintzelman W. J., Schwartzman L. H., Tiefenthal H. E., Lokken R. J., Nickels J. E., Atwood G. R., Pavlik F. J.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 544—549 (англ.)

Описан синтез *о*(I)-, *м*(II)- и *п*(III)-винилфенола и *м*(IV)- и *п*(V)-изопропенилфенола. 6,2 *г-атома* Na в 2180 *мл* спирта и 3,1 моля кумарина кипятят 3 часа, разбавляют 2 *л* воды, упаривают, к остатку прибавляют 2 *л* воды, отгоняют 800 *мл* жидкости, прибавляют 1 *л* C_6H_6 и подкисляют 620 *мл* конц. HCl; выход *о*-кумаровой к-ты (VI) 84%, т. пл. 205—206° (разл.); после сушки на воздухе VI не содержит кристаллизационной воды. 0,61 моля VI (осажденной конц. HCl из Na-соли) нагревают 1 час при 260°/15 *мм*, поглощая I 25%-ным NaOH; в щел. р-р пропускают CO_2 при 0—5° до pH 8 и извлекают I эфиром; выход 68%. При декарбоксилировании VI в хинолине в присутствии нафтената Cu при 238° выход I 51%. I замораживают, нагревают до 28°, сливают 50% объема, остаток выдерживают 4 часа при 28°/1 *мм* и быстро перегоняют при 165°/15 *мм*; т. пл. I 26°, $n^{20}D$ 1,5850, d_4^{20} 1,0607; N-фенилкарбамат (ФК), т. пл. 150—151° (из CCl_4); N-(α-нафтил)-карбамат, т. пл. 146—147° (из CCl_4). *м*-Этилфенол (VII) дигидрируют над Cr_2O_3-Al_2O_3 при 600° в присутствии 10 молей воды на моль VII со скоростью 32 *мл* VII в час; конечный выход II 68%; после перегонки, при которой II частично полимеризуется, получают II с т. кип. 120°/20 *мм*, т. пл. 0,5—1°, $n^{25}D$ 1,5770, d_4^{25} 1,0459; бензоат (БТ), т. пл. 63—64° (из сп.); *п*-нитробензоат (НБ), т. пл. 84—85°. II превращают в VII; ФК, т. пл. 140—141,5°. Разделение II и VII может быть осуществлено перегонкой их ацетатов, но в этом случае также имеет место частичная полимеризация. Смесь 5 молей фенола и 10 молей CH_3COOH насыщают BF_3 при 0—5°, перемешивают 5 час. при 80°, оставляют на 16 час. при 30°, выливают на лед, фильтруют, осадок растворяют в водн. р-ре NaOH и подкислением выделяют *п*-$HOC_6H_4COCH_3$ (VIII) с выходом 85%, т. пл. 105—108°. Растворяют 0,72 моля VIII в 7,5%-ном р-ре 1,45 моля NaOH, прибавляют при 5—10° 1,08 моля $(CH_3CO)_2O$ и получают *п*-$CH_3COOC_6H_4COCH_3$ (XI), выход 93%, т. пл. 52—53°. Гидрированием над Pd/C в CH_3OH IX превращают в *п*-$CH_3COOC_6H_4CH(OH)CH_3$ (X), выход 95%, т. кип. 115—125°/1 *мм*. Смесь 1,56 моля X, 3 *г* $KHSO_4$ и 3 *г* *трет*-бутилпирокатехина (XI) нагревают 1,8 часа при 190—200°/20 *мм*, собирая дистиллят в приемник, содержащий 1 *г* XI, из дистиллята извлекают эфиром *п*-ацетоксистирол (XII) и перегоняют; выход XII 71%, т. кип. 73—75°/0,6 *мм*, т. заст. 6,94°, чистота 97,5 ± 0,5 мол.%, устойчив при хранении. 0,1 моля XII, 0,25 моля KOH и 140 *мл* воды перемешивают 1 час при 0—5° и пропускают CO_2 до pH 8, осаждают III, выход 100%, т. пл. 68—69°; БТ, т. пл. 75,5—76,5° (из CH_3OH). НБ, т. пл. 109,5—110,5° (из CH_3OH); 3,5-динитробензоат, т. пл. 132,5—133° (из CH_3OH). При дегидрировании *п*-этилфенола над Cr_2O_3-Al_2O_3 при 600° выход III 15%. *м*-Изопропилфенол (XIII) дегидрируют над катализатором 1707 (пат. США 2395875, 1946) при 525° со скоростью 40 *мл/час* в присутствии водяного пара; конечный выход IV 69%, т. пл. 39,5—40,5°; ацетат, т. пл. 98,5—99,5° (из воды); НБ, т. пл. 90,5—91,5° (из сп.). IV при гидрировании дает XIII; ацетат, т. пл. 65,5—66° (из гексана); ФК, т. пл. 116,5—117,5° (из гексана). *п*-Изопропилфенол дегидрируют аналогично XIII, выход V 64%, т. кип. 136—137°/20 *мм*, т. пл. 83—84° (из циклогексана). 23,4 моля фенола, 7,9 моля ацетона и 366 *мл* конц. HCl оставляют на 6 дней при т-ре ~ 20° и фильтруют; получают $(п\text{-}HOC_6H_4)_2C(CH_3)_2$ (XIV), т. пл. 157—159° (из бзл.); дибензоат, т. пл. 161—162°. Пропускают за 28 мин. 90 *г* расплавленного XIV через твердую H_3PO_4 при 250°; перегонкой катализата выделяют V, выход 48%. При перегонке 60 *г* продукта полимеризации, образовавшегося при 6-месячном хранении V, получают 45 *г* V.

П. Аронович

70816. **Некоторые новые альдегиды дифенилового эфира и их тиосемикарбазоны. Ито, Сибанума** (Notiz über einige neue Diphenyläther-aldehyde und deren Thiosemicarbazone. Ito Genzo, Shibanuma Yoshihisa), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 6, 619—621 (нем.)

Получены тиосемикарбазоны (ТСК) трех производных дифенилового эфира *п*-$RC_6H_4OC_6H_4CHO$-*п* (I), обладающих туберкулостатич. действием. I, R = OH (II), получали из 4′-окси-4-метилдифенилового эфира через ацетильное производное (т. кип. 182—184°/14 *мм*), которое бромировали с последующей заменой $CHBr_2$ на CHO. К кипящему р-ру 0,05 моля II в 50 *мл* CCl_4 прибавляют на солнечном свету р-р 0,1 моля Br_2 в 50 *мл* CCl_4, получено 19 *г* неочищ. дибромметильного производного (III). Р-р III в 100 *мл* спирта и 9 *г* HCOONa в 25 *мл* воды кипятят 48 час., добавляют 3 *мл* конц. HCl, кипятят еще 30 мин., спирт отгоняют, р-р подщелачивают, обрабатывают C_6H_6, водн. слой отделяют, из него после охлаждения выпадает Na-соль I, из нее получают I, выход 22%, т. пл. 129° (из воды); ТСК, т. разл. 213—214° (из абс. сп.). При получении I, R = COOH, исходят из этилового эфира *п*-йодбензойной к-ты, который конденсируют по Ульману с *п*-крезолятом K в 4′-карбэтокси-4-метилдифениловый эфир, т. кип. 202—204°, омылением которого спирт. KOH получают 4′-карбокси-4-метилдифениловый эфир (IV), выход 91%, т. кип. 177° (из абс. сп.). К р-ру 0,15 моля IV в 100 *мл* дибромэтана прибавляют на солнечном свету 0,15 моля Br_2 в 20 *мл* дибромэтана; после охлаждения выпадает 4′-карбокси-4-бромметилдифениловый эфир (V), т. пл. 155° (из хлф.). V превращают в I, R = COOH, по Соммле: V и гексаметилентетрамин в $CHCl_3$ кипятят 3 часа, продукт конденсации выделяют, кипятят 3 часа со 140 *мл* 50%-ной CH_3COOH, которую затем отгоняют в вакууме, остаток промывают водой, кипятят 30 мин. со 100 *мл* смеси конц. HCl, воды и CH_3COOH, после охлаждения выделяют I, R = COOH, выход 34%, т. пл. 174—175° (из водн. CH_3COOH); ТСК, т. разл. 305—310° (из CH_3OH). I, R = CHO, получают из *п*-дитолилового эфира бромированием последнего в дибромэтане в присутствии перекиси бензоила (0,1%) на солнечном свету с получением 4,4′-*бис*-бромметилдифенилового эфира, который с гексаметилентетрамином превращают по Соммле в I, R = CHO, выход 25%, т. пл. 65° (из эф.); *бис*-фенилгидразон, т. разл. 228° (из этилацетата); *бис*-ТСК, т. разл. > 300° (из $HCONH_2$-вода). Туберкулостатич. действие вышеописанных ТСК in vitro в *молях/л*: I, R = OH, 1 : 500 000; I, R = COOH, 1 : 20 000; I, R = CHO, 1 : 10 000.

А. Сладков

70817. **Фенилацетилирование оркацетофенона и оркпропиофенона по Костанецкому — Робинсону. Тханавалла, Триведи** (Kostanecki-Robinson phenylacetylation of orcacetophenone and orcpropiophenone. Thanawalla C. B., Trivedi P. L.), Current Sci., 1958, 27, № 1, 20 (англ.)

$RCOCH_3$ (I), где всюду R = 4,6-$(OH)_2$-2-$CH_3C_6H_2$ (Ia), при действии плавленого фенилацетата Na и фенилуксусного ангидрида образует 7-фенилацетокси-3-фенил-4,5-диметилкумарин (II), т. пл. 176—177°. При действии на II 80%-ной H_2SO_4 получается соответствующий 7-оксикумарин III, т. пл. 246—247°. Строение III установлено превращением в хромон, который получен встречным синтезом клайзеновской конденсации диметилового эфира Ia с $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$ в присутствии Na с последующей циклизацией и деметилирова-

нием. $RCOC_2H_5$ при фенилацетилировании в тех же условиях дает 7-окси-3,5-диметил-2-бензилхромон (IV), т. пл. 248—249°, и соответствующее 7-фенилацетоксипроизводное (V), т. пл. 111—112°. При действии 80%-ной H_2SO_4 V легко превращается в IV. Встречный синтез IV осуществлен клайзеновской конденсацией, как выше, с последующим метилированием Na-соли β-дикетона, циклизацией и деметилированием.

В. Беликов

70818. **1,1-ди-*п*-оксифенил-2,5-диэтилэтилен — новый изомер стильбэстрола. Микель** (1,1-Di-*p*-hydroxyphenyl-2,2-diethylethylene, a new isomer of stilbestrol. Miquel Jean Francois), Acta chem. scand., 1958, **12**, № 2, 274—280 (англ.)

Исходя из анизола (I) и $(C_2H_5)_2CHCOCl$ (II), по р-ции Фриделя-Крафтса синтезирован $RCOCH(C_2H_5)_2$ (III) (где всюду $R = n\text{-}CH_3OC_6H_4$), который через $R_2C=C(C_2H_5)_2$ (IV) превращен в $R'_2C=C(C_2H_5)_2$ (V), где всюду $R' = n\text{-}OHC_6H_4$. В других условиях из **I** и **II** образовалась смесь **III** и **IV**. Деметилированием **III** превращен в $R'COCH(C_2H_5)_2$ (**VI**), который также получен из фенола и диэтилуксусной к-ты (**VII**). Строение **IV** доказано окислением в R_2CO (**VIII**). Из **V** получен $R'_2CHCH(C_2H_5)_2$ (**IX**). Приведены данные и кривые УФ-спектров полученных в-в. К смеси 0,11 моля (12 *г*) **I** и 0,1 моля **II** в 80 *мл* CS_2 при 0—5° прибавляли 15 *г* $AlCl_3$, через 24 часа кипятили 1 час и выливали в разб. HCl; получен **III**, выход 78%, т. кип. 172°/16 *мм*, $n^{24}D$ 1,5280. При применении 50 *г* **I** и прибавлении 13 *г* $AlCl_3$ при 20—30° образовалось 42—61% **III** и 8% **IV**, т. кип. 195—200°/1 *мм*, т. пл. 90—91° (из сп.). К р-ру $n\text{-}CH_3OC_6H_4MgBr$ (из 11 *г* *n*-броманизола и 3 *г* Mg в 80 *мл* эфира) прибавлен р-р 10 *г* **III** в 30 *мл* эфира при 0°; после обычной обработки получено 72,4% IV. Из 2,5 *г* **IV** и 2 *г* CrO_3 в CH_3COOH образовался **VIII**, т. пл. 143—144° (из сп.). Р-р 5 *г* **IV** и 5 *г* KOH в триэтиленгликоле кипятили 3 часа; получен **V**, выход 76%, т. пл. 163° (из водн. CH_3OH); дипропионат, т. пл. 89—90° (из сп.); дибензоат, т. пл. 183—185° (из сп.). К р-ру 1 *г* **V** в 30 *мл* 10%-ного NaOH при 90° прибавили порциями 2,5 *г* сплава NiAl и смесь кипятили 1 час; получен **IX**, т. пл. 168° (из бзл.). При нагревании (20 мин., кипячение) смеси 5 *г* **III** и 5 *г* хлоргидрата пиридина получен **VI**, выход 68%, т. кип. 175°/1 *мм*, т. пл. 70° (из C_6H_{12}); семикарбазон, т. пл. 191° (из разб. сп.). Через смесь 12,6 *г* **VII** и 12 *г* фенола 2 часа пропускали BF_3, через 1 час (60—80°) выделено 82% VI.

А. Берлин

70819. **Катализ цианид-ионами реакции декарбоксилирования α-кетокарбоновых кислот. Францен, Фикенчер** (Katalyse der Decarboxylierung von α-Ketocarbonsäuren durch Cyanid-Ionen. Franzen Volker, Fikentscher Lotte), Liebigs Ann. Chem., 1958, **613**, № 1—3, 1—6 (нем.)

Показано, что декарбоксилирование α-кетокислот катализируется CN-ионами. Образование при этом соответствующих циангидринов в качестве промежуточных в-в подтверждено декарбоксилированием α-цианмолочной к-ты (I), а также обратной пропорциональностью между константой равновесия (*K*) образования циангидрина и скоростью отщепления CO_2 (*C*). Приведены соображения о близости рассматриваемой р-ции и биологич. декарбоксилирования α-кетокислот под влиянием тиаминферментов. Р-р 5 *г* Na-соли фенилглиоксиловой к-ты (II к-та) и 1 *г* KCN в 100 *мл* водн. спирта (1 : 1) нагревали 4 часа при 90°; выделилось 61% бензоина (III). Аналогично из 3 *г* *n*-метил-II (IV) и 3 *г* KCN в 25 *мл* воды (7 час., кипячение) с последующим окислением фелинговой жидкостью образовалось 57% *n,n'*-диметилбензила, т. пл. 177°, а из *n*-метокси-II (V) (6 час., кипячение) 52% *n,n'*-диметоксибензила, т. пл. 133°. В тех же условиях (без окисления) *n*-бром-II (VI) дала *n,n'*-дибром-III, т. пл. 58° (из сп.). Смесь 500 *мг* K-соли α-кетоглюконовой к-ты и 50 *мг* KCN в 50 *мл* фосфатного буфера (pH 6,5) нагревали при 70°; пробы хроматографирования на бумаге показали, что максим. кол-во арабинозы образовалось через 8 час. Из смеси 1 *г* K-соли I и 1 *г* димедона в 80 *мл* диоксана и 20 *мл* воды (2 часа, 90°) образовалось димедоновое производное ацетальдегида. При определении *K* и *C* получены следующие результаты (перечислены исходная к-та, *K*, *C*): **VI**, 0,45, 18; **II**, 1,19, 8; **IV**, 3,31, 2,8; **V**, 8,06, 1.

А. Берлин

70820. **Исследования в ряду α,α-дизамещенных дикарбоновых кислот и их производных. X. α,α-Дифенилзамещенные дикарбоновые кислоты с нормальной цепью от 11 до 14 атомов С. Сальмон-Леганьёр, Невё, Бело** (Recherches dans la série des diacides αα-disubstitués et de leurs dérivés. X. Les diacides αα-diphénylés à chaîne normale de condensation en carbone de C_{11} à C_{14}. Salmon-Legagneur François, Neveu Cécile, Belot Aimé), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1463—1469 (франц.)

Описанный ранее (см. РЖХим, 1956, 61483) способ получения α,α-дифенилзамещ. дикарбоновых к-т применен к синтезу к-т $(C_6H_5)_2C(COOH)-(CH_2)_n-COOH$ (**Iа—г**, где **а** *n* = 8, **б** *n* = 9, **в** *n* = 10, **г** *n* = 11) и их диметиловых эфиров (**IIа—г**). При попытках этерификации **Iа—г** или частичного гидролиза **IIа—г** в моноэфиры получены некристаллизующиеся вязкие в-ва, вероятно, являющиеся смесью исходных в-в с моноэфирами. Т-ры плавления **Iа—г** и соответствующих α-нитрилов $(C_6H_5)_2C(CN)-(CH_2)_n-COOH$ (**IIIа—г**), закономерно снижаются по мере возрастания *n*, как это отмечено для низших представителей этого ряда соединений. Исходные 1,7-дибромгептан (**IV**), т. кип. 130—135°/11 *мм*, 1,9-дибромнонан (**V**), т. кип. 165—170°/12 *мм*, и 1,10-дибромдекан (**VI**), т. кип. 155—156°/12 *мм*, получены действием 48%-ной HBr на соответствующие гликоли, синтезированные восстановлением метиловых или этиловых эфиров пимелиновой, азелаиновой или себациновой к-т Na и спиртом. К р-ру 4 *г* Na в 60 *мл* спирта приливают 0,255 моля малонового эфира (**VII**), охлаждают, добавляют 0,175 моля **IV** в 50 *мл* эфира, оставляют на 48 час. при 0°, затем на 12 час. при ~ 20° и отгоняют 7-бромгептилмалоновый эфир, выход 62%, т. кип. 187°/1 *мм*, который действием 48%-ной HBr превращают в ω-бромпеларгоновую к-ту, выход 92%, т. пл. 36—36,5°; этиловый эфир (**VIII**), т. кип. 150—153°/1 *мм*. 63 ммоля $(C_6H_5)_2CHCN$ (**IX**) и 87 ммоля $NaNH_2$ нагревают с C_6H_6, добавляют 16,8 *г* **VIII** и получают (см. РЖХим, 1957, 34330) этиловый эфир **IIIа**, выход 57%, т. кип. 227°/0,5 *мм*, гидролизуемый спирт. р-ром NaOH в **IIIа**, т. пл. 43—44° (из разб. сп.); 3 *г* **IIIа** нагревают 48 час. с 6 *г* KOH в 60 *мл* гликоля и 3 *мл* воды и выделяют **Iа**, выход 92%, т. пл. 113—114° (из 50%-ного сп.); **IIа**, т. кип. 222—228°/0,5 *мм*. Аналогично из **VI** и **VII** получают 10-бромдецилмалоновый эфир, выход 50%, т. кип. 202—204°/2 *мм*; ω-бромлауриновую к-ту, выход 96%, т. пл. 52—53°; метиловый эфир, т. кип. 130°/0,5 *мм*, 164°/2 *мм*; метиловый эфир **IIIг**, выход 83%; **IIIг**, выход 67%, т. пл. 41—42° (из CH_3OH); **Iг**, выход 61,5%, т. пл. 90—91° (из CH_3OH); **IIг**, т. кип. 246—248°/1 *мм*. 0,43 моля **V**, 0,43 моля KCN, 173 *мл* CH_3OH и 25 *мл* воды кипятят 18 час. и выделяют 1-циан-9-бромнонан, выход 60%, т. кип. 174—178°/11 *мм*, конденсирующийся с **IX** (см. выше) в 1,1-дифенил-1,9-дициаинонан, выход 60%, т. кип. 260°/0,5 *мм*, гидролизуемый горячим водно-спирт. р-ром KOH в **IIIб**, выход 90%, т. пл. 67° (из 60%-ного сп.), из которого (см. **Iа**) получают **Iб**, выход 48%, т. пл. 109—110° (из 60%-ного сп.); **IIб**, т. кип.

230—235°/0,5 *мм*. Аналогично синтезируют 1-циан-10-бромдекан, выход 70%, т. кип. 180—184°/13 *мм*; 1,1-дифенил-1,9-дициандекан, выход 59%, т. кип. 275°/1 *мм*, при получении которого образуется немного 1,1,10,10-тетрафенил-1,10-дициандекана (X); **IIIв**, выход 84%, т. пл. 38—40°; **Iв**, выход 47%, т. пл. 110—112°; **IIв**, т. кип. 225—256°/1,5 *мм*. 72 ммоля **IX**, 40 ммолей **VI** и 0,93 ммоля $NaNH_2$ нагревают в C_6H_6 и получают **X**, выход 63%, т. пл. 103—105° (из CH_3OH). Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 60519. Л. Щукина

70821. Реакция N-(1-хлорэтил)-фталимида с алкоголятом натрия. Като (Kato Kiyoshi), Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 4, 244—246 (японск.; рез. англ.)

При кипячении с водой N-(1-хлорэтил)-фталимид (I) гидролизуется с образованием ацетальдегида и фталимида, выход 99%. Р-ция, по-видимому, проходит по схеме: $C_6H_4(CO)_2NCHClCH_3 + H_2O \rightarrow [C_6H_4(CO)_2NCHOHCH_3] \rightarrow C_6H_4(CO)_2NH + CH_3CHO$. При кипячении метанольного р-ра **I** с эквимолярным кол-вом CH_3ONa образуется N-(1-метоксиэтил)-фталимид, выход 76%, т. пл. 113—113,5° (из CH_3OH). Аналогично получены $C_6H_4(CO)_2NCH(OR)CH_3$ [даны время кипячения в часах, R, выход в % и т. пл. в °C (из CH_3OH)]: 20 мин., C_2H_5, 86, 63,5—64,5; 1 час. 15 мин., *н*-C_3H_7, 90, 73,5—74,5; 5,5, *изо*-C_3H_7, 90, 62—63,5; 5,5, *изо*-C_4H_9, 85, 49,5—50,5; 1 час 15 мин., *н*-C_4H_9, 82, —, (т. кип. 155—256°/3 *мм*); 1,5, *втор*-C_4H_9, 87, 58,5—60 (т. кип. 147—149°/2 *мм*); 26, *трет*-C_4H_9, 53, 73,5—74,5 (т. кип. 139—140°/3 *мм*); 1 час 15 мин., *н*-C_5H_{11}, 78, —, (т. кип. 165—166°/2,5 *мм*); 5,5, *изо*-C_6H_{11}, 78, —, (т. кип. 160—161°/3 *мм*). Л. Яновская

70822. Действие формальдегида на *м*-метоксибензойную кислоту. 2. Икэда, Канахара, Накагава, Йокояма (Ikeda Tetsutaro, Kanahara Saburo, Nakagawa Yasuo, Yokoyama Fumiko), Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1957, 7, 64—66 (японск.; рез. англ.)

В продолжение прежней работы (см. сообщение 1, РЖХим, 1957, 51193) синтезом выяснено строение побочного продукта конденсации *м*-метоксибензойной к-ты с HCHO + HCl (см. также Fritsch P., Liebigs Ann. Chem., 1897, 296, 352; Chakravarti S. N., Perkin W. H., J. Chem. Soc., 1929, 196) как 6-метокси-7-хлорметилфталида (I). Это подтверждено: 1) образованием **I**, выход 400 *мг*, т. пл. 176—178°, при конденсации 2 *г* 6-метоксифталида (II) с 7 *мл* 37%-ного HCHO в 10 *мл* 35%-ной HCl (~ 100°, 2 часа); 2) щел. гидролизом 200 *мг* **I** при кипячении 30 мин. с 600 *мг* Na_2CO_3 в 15 *мл* воды, который проходит с изомеризацией фталидного кольца и приводит к 120 *мг* 4-метокси-7-оксиметилфталида (**III**), т. пл. 156—157° (из сп.). При действии $SOCl_2$ (80°, 30 мин.) на **III** образуется 4-метокси-7-хлорметилфталид, т. пл. 136,5—138° (из CH_3OH). Окисление **III** посредством $KMnO_4$ дало 4-метокси-7-карбоксифталид (**IV**), т. пл. 213—215°; метиловый эфир **IV**, т. пл. 168—169°. **IV** получен также окислением **II** посредством $KMnO_4$ до 4-метоксифталевой к-ты, т. пл. 162—164°, и конденсацией последней с HCHO + HCl (см. выше) с образованием IV. Л. Яновская

70823. К определению конфигурации 2,3-дифенилмасляной кислоты. Дрефаль, Хартман, Ричель (Notiz zur Konfigurationsbestimmung der 2,3-Diphenylbuttersäure. Drefahl Günther, Hartmann Manfred, Rietschel Lothar), J. prakt. Chem., 1958, 6, № 1, 1—3 (нем.)

Для DL-$CH_3CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)COOH$ (**I**) и DL-$CH_3CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH_2$ (**II**) превращением в DL-*эритро*-$CH_3CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)N(CH_3)_3J$ (**III**), т. пл. 213° (разл.), установлена *эритро*-конфигурация. **I** через амид (**IV**) или азид (**V**) превращают в **II**, который метилируют действием CH_2O и HCOOH до N,N-диметил-**II** (VI); последний превращают в уже известный **III** обычным методом. 4 *г* **I** (т. пл. 186°) и 7 *мл* $SOCl_2$ кипятят 15 мин., избыток $SOCl_2$ удаляют, остаток растворяют в 45 *мл* ацетона, при +1° по каплям прибавляют 3 *г* NaN_3 в 20 *мл* воды, размешивают 15 мин. при т-ре ~ 20°, выливают в 70 *мл* воды, выделившийся **V** промывают водой, высушивают, кипятят 4 часа с 50 *мл* абс. C_6H_6, прибавляют 20 *мл* конц. HCl, кипятят 30 мин., осадок растворяют в воде, добавлением NH_4OH выделяют **II**, выход 60%, т. пл. 126—127° (из петр. эф.); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 265—267° (разл.; из сп.-эф.); бензоильное производное, т. пл. 197—198° (из сп.). 2,9 *г* **IV** (т. пл. 195°) нагревают 2 часа при т-ре ~ 100° с 2,5 *г* Br_2 и 9,2 *г* NaOH в 45 *мл* воды, извлекают эфиром, из высушенного фильтрата сухим HCl выделяют ХГ **II**, который переводят в основание, как описано выше; выход 50%. 3,5 *г* **II**, 12 *мл* 88%-ной HCOOH и 12 *мл* 35%-ного CH_2O нагревают 12 час. при 95° и 4 часа кипятят, подщелачиванием 6 н. KOH и экстракцией пентаном выделяют **VI**, выход 76%, т. пл. 56—57° (из пентана). А. Скородумов

70824. Синтез *п*-нитроэтилбензола из *о*-нитроэтилбензола. Гао Е-шэн, Пань Бай-чуань, Лу Шунь-син (Kao Yee-sheng, Pan Pei-chuan, Loh Shuen-hsing), Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1957, 5, № 3, 219—223 (кит.; рез. англ.)

4-$NO_2C_6H_4C_2H_5$ (I) — важный полупродукт произ-ва хлорамфеникола синтезируют исходя из 2-$NO_2C_6H_4C_2H_5$ (II). Восстановлением порошка Fe в присутствии каталитич. кол-в HCl, NH_4Cl, $CaCl_2$ или $NaHSO_4$ II превращают в 2-$NH_2C_6H_4C_2H_5$ (III) с выходом ~ 90%; III нитрованием (НТ) переводят в 4-NO_2-2-$NH_2C_6H_3C_2H_5$ (**IV**) (т. пл. 61—63°; сульфат, т. пл. 170°), из которого диазотированием (ДА) и действием спирта получают **I**. Комбинируя НТ и ДА в одну стадию, можно получить I с выходом ~ 60% без выделения **IV**. В. С.

70825. Нитрование 2-нитро-4-бромбензойной кислоты. Гольштейн, Моханна (Nitration de l'acide nitro-2-bromo-4-benzoique. Goldstein Henri, Mohanna Siavache), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 2, 470—473 (франц.)

Нитрованием 2-NO_2-4-BrC_6H_3COOH (I) получена 2,5-$(NO_2)_2$-4-BrC_6H_2COOH (II) с примесью 2,3-$(NO_2)_2$-4-BrC_6H_2COOH (III). Строение II доказано каталитич. гидрированием в 2,5-$(NH_2)_2C_6H_3COOH$ (**IV**) и декарбоксилированием **IV** в *п*-$(NH_2)_2C_6H_4$ (V). Строение II подтверждено также получением **V** при каталитич. гидрировании и последующем декарбоксилировании 2-NH_2-4-Br-5-$NO_2C_6H_2COOH$ (VI), образующейся нагреванием **II** с конц. NH_4OH. Строение **III** доказано каталитич. гидрированием в 2,3-$(NH_2)_2C_6H_3COOH$ (**VII**) с последующим декарбоксилированием **VII** в *о*-$(NH_2)_2C_6H_4$. Обработкой **II** метанольным или спирт. р-ром KOH получена 2-RO-4-Br-5-$NO_2C_6H_2COOH$ (**VIII**) (всюду **а** R = CH_3, **б** R = C_2H_5) с примесью 2,4-$(RO)_2$-5-$NO_2C_6H_2COOH$ (IX). 40 *г* **I** нагревали 50 мин. при 140° (экзотермич. р-ция) с 32 *мл* HNO_3 (*d* 1,52) и 160 *мл* конц. H_2SO_4, выливали на лед, осадок обрабатывали водн. Na_2CO_3, фильтровали, р-р упаривали и получали 37 *г* смеси, которую кипятили 1 час со смесью спирта и пропанола-2 (1 : 3) и фильтровали; подкислением конц. HCl водн. р-ра осадка выделяли 27 *г* **II**, т. пл. 174—175° (из бзл.). Из фильтрата выделено 2,2 *г* III, т. пл. 218—219° (из водн. сп.); метиловый эфир II, т. пл. 95°; этиловый эфир, т. пл. 101°; амид, т. пл. 214° (из сп.); анилид, т. пл. 239—240° (из сп.). 0,2 *г* Na-соли **II** гидрировали в 15 *мл* воды над $Pd/CaCO_3$ (1 *г*, 20°), выход **IV** 0,08 *г*. 1 *г* **II** нагревали 3 часа при 100° с 10 *мл* 34%-ного NH_4OH, через 12 час. (охлаждение) получена NH_4-соль **VI**, из которой выделено 0,47 *г* VI,

т. пл. 218° (разл.; из водн. CH_3COOH). Кипячением 1 час 5 *г* **II** с 80 *мл* 5%-ного р-ра КОН в CH_3OH с последующим упариванием и подкислением получают 2,2 *г* **VIIIа**, т. пл. 176—177° (из воды); метиловый эфир, т. пл. 113—114°; этиловый эфир, т. пл. 97°. Из маточного р-ра (упариванием и подкислением до pH 4) выделено 0,25 *г* **IXа**. Аналогично кипячением 10 мин. 1,2 *г* **II** с 35 *мл* 5%-ного спирт. КОН получено 0,48 *г* **VIIIб**, т. пл. 158—159° (из воды); метиловый эфир, т. пл. 85°; этиловый эфир, т. пл. 116—117°. Из маточных р-ров выделено 0,12 *г* **IXб**. Г. Крюкова

70826. **Восстановление ароматических нитросоединений железными опилками в присутствии хлористого аммония. Ши Юй-цзунь** (Shih Yu-tsun), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 5, 352—355 (кит.; рез. англ.)

Ароматические аминосоединения (АС), содержащие COOH, $COOC_2H_5$, CN, SO_2NH_2 и другие группы, получают из соответствующих нитросоединений (НТ) восстановлением Fe-опилками в присутствии NH_4Cl. Выход АС обычно > 80%. Во время восстановления НТ, содержащих различные функциональные группы, получают Fe-шламм (ШЛ) различного состава, цвета и измельчения. ШЛ от легко восстанавливающихся НТ содержит меньше FeO, чем от трудно восстанавливающихся. Приводятся НТ, выход АС в %: 3-нитрофталевая к-та, 54,4; 4-$NO_2C_6H_4COOH$, 65; 4-$NO_2C_6H_4SO_2NHCOCH_3$, 84; 4-$NO_2C_6H_4CH_2COOH$, 75; 4-$NO_2C_6H_4CN$, 84; 4-$NO_2C_6H_4SO_2NH_2$, 94; 4-$NO_2C_6H_4CH_2COOC_2H_5$, 85; 4-$NO_2C_6H_4COOC_2H_5$, 95; $C_6H_5NH_2$, 92; 4-$NO_2C_6H_5Cl$, 95; 4-$NO_2C_6H_4CH_2CN$, 82; 4-$NO_2C_6H_4CH_3$, 90. В. Скородумов

70827. **N-(замещенные аминоацил)-хлоранилины. Эпстейн, Каминский** (N-(substituted aminoacyl)-chloroanilines. Epstein Elias, Kaminsky Daniel), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 8, 1892—1895 (англ.)

Получен ряд N-замещ. аминоацетил- и пропиониланилинов $RNHCO(CH_2)_nR$ (**Iа—з**), где **а** R = 3-ClC_6H_4, **б** R = 2-CH_3-3-ClC_6H_3; **в** R = 2-CH_3-4-ClC_6H_3, **г** *R* = 2-CH_3-5-ClC_6H_3, **д** R = 2-CH_3-6-ClC_6H_3, **е** R = 4-CH_3-3-ClC_6H_3, **ж** R = 2-CH_3O-5-ClC_6H_3, **з** R = 2-*н*-C_4H_9O-5-ClC_6H_3. Некоторые из них обладают высокой местноанестезирующей активностью при малом раздражающем действии. Синтез осуществлен обработкой замещ. анилина хлорацилхлоридом с последующей конденсацией полученного анилида с первичным или вторичным амином. Синтезированы следующие ω-хлорацилхлоранилины $RClC_6H_3NHCO(CH_2)_nCl$ (приводятся R, положение Cl, *n*, т. пл. в °С): H, 3, 1, 100—101; H, 3, 2, 81—83; 2-CH_3, 3, 1, 134—136; 2-CH_3, 4, 1, 130—131; 2-CH_3, 4, 2, 128—129; 2-CH_3, 5, 1, 139—141; 2-CH_3, 6, 1, 142—143; 4-CH_3, 3, 1, 94—95; 4-CH_3, 3, 2, 116—117; 2-OCH_3, 5, 1, 105—107; 2-OC_4H_9 (**II**), 5, 1, 91—93, и 4-CH_3-3-ClC_6H_3-$NCHCOCH(CH_3)Cl$, т. пл. 109—111°. Из них получены следующие **Iа** [приводятся здесь и ниже R′, *n*, т. пл. в °С хлоргидрата (ХГ) (из *изо*-C_3H_7OH)]: $NHCH_3$, 1, 212—214; NHC_2H_5, 1, 221—224; NHC_3H_7, 1, 235—237; *изо*-NHC_4H_9, 1, 243—246; *изо*-NHC_4H_9, 2, 219—221; *н*-$NHCH(CH_3)C_5H_{11}$, 1, 234—237; $N(C_2H_5)_2$, 1, 219—221; $N(C_2H_5)_2$, 2, 127—129; $NH(CH_2)_3OCH_3$, 1, 220—222; *н*-$N(C_2H_4OH)$-C_5H_{11}, 1, 231—234; пиперидино, 1, 215—218; циклогексиламино, 1, 301—302; морфолино, 1, 215—217; морфолино, 2, 203—204; 2,6-диметилморфолино, 1, 243—245; 2,6-диметиланилино, 1, 238—241; **Iб:** NHC_2H_5, 1, 258—260; *изо*-NHC_4H_9, 1, 240—242; $N(C_2H_5)_2$ 1, 145—147; морфолино, 1, 201—203; **Iв:** NHC_3H_7, 2, 213—215; NHC_4H_9, 2, 229—231; *изо*- NHC_4H_9, 1, 232—234; *изо*-NHC_4H_9, 2, 214—216; $N(C_2H_5)_2$, 2, 131—133; морфолино, 1, 259—262; морфолино, 2, 226—228; **Iг:** NHC_2H_5, 1, 262—265, *изо*-NHC_4H_9, 1, 214—216; $NH(CH_2)_3OCH_3$, 1, 221—224; $N(C_2H_5)_2$, 1, 152—154; морфолино, 1, 205—207; **Iд:** NHC_4H_9, 1, 236—239; *трет*-NHC_4H_9, 1, 263—265; $N(C_2H_5)_2$, 1, 153—155; морфолино, 1, 223—226; **Iе:** NHC_3H_7, 1, 251—253; NHC_3H_7, 2, 218—221; *изо*-NHC_4H_9, 1, 265—267; *изо*-NHC_4H_9, 2, 175—177; $N(C_2H_5)_2$, 1, 180—182; $NH(C_2H_5)_2$, 2, 147—149, циклогексиламино, 1, 309—312; морфолино, 1, 209—210; **Iж:** *изо*-NHC_4H_9, 1, 197—198; $N(C_2H_5)_2$, 1, 184—186; морфолино, 1, 205—208; **Iз:** $N(C_2H_5)_2$, 1, 133—135; морфолино. 1, 173—176; получен 4-CH_3-3ClC_6H_3NH-$COCH(CH_3)R$ (приводится R и т. пл. в °С ХГ): *изо*-NHC_4H_9, 239—241; $N(C_2H_5)_2$, 117—120; морфолино, 207—209. Смесь 0,1 моля 2-нитро-4-хлорфенола, 0,06 моля безводн. K_2CO_3, 0,15 моля *н*-C_4H_9Br и 300 *мл* монометилового эфира этиленгликоля кипятят 2 часа, вносят 0,04 моля K_2CO_3 и 0,1 моля *н*-C_4H_9Br и кипятят еще 6 час., из фильтрата при 100°/15 *мм* отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 200 *мл* эфира; выход 2-*н*-бутокси-5-хлорнитробензола (**III**) 96%, т. кип. 102—106°/30 *мм*. К суспензии 0,08 моля **III** в 250 *мл* 80%-ного *изо*-C_3H_7OH и 1 *мл* конц. HCl за 1 час при 70° прибавляют 0,8 моля Fe-порошка, через 2 часа фильтрат упаривают в вакууме, к остатку прибавляют 5 *г* лимонной к-ты, 1 *г* $NaHSO_3$ и 100 *мл* 5%-ного NH_4OH, экстрагируют эфиром и пропускают HCl-газ, выход ХГ 2-*н*-бутокси-5-хлоранилина (**IV**) 67%, т. пл. 151—153° (из *изо*-C_3H_7OH-эф.). К 0,1 моля **IV** в 150 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют в один прием 0,11 моля $ClCH_2COCl$, через 1 час вносят 150 *г* CH_3COONa в 500 *мл* воды и через 1 час отделяют **II**, выход 71%. 0,025 моля **II** и 0,1 моля морфолина нагревают при 100° 2 часа, в вакууме отгоняют избыток морфолина, остаток экстрагируют эфиром, в экстракт пропускают HCl-газ, выпавшее масло растворяют в 20 *мл* 50%-ного *изо*-C_3H_7OH и обрабатывают 100 *мл* 2%-ного NH_4OH, выход α-морфолино-2-бутокси-5-хлорацетанилида 89%, т. пл. 116—118°.

Ю. Волькенштейн

70828. **Синтетические антипротозойные вещества, производные дифенилового эфира. Логеман, Альмиранте, Де-Карнери** (Antiprotozoari di sintesi derivati del difeniletere. Logemann W., Almirante L., De Carneri I.), Farmaco. Ed. scient., 1958, **13**, № 2, 139—151 (итал.)

В поисках лекарственных средств против амебной дизентерии (*Entamoeba histolytica*) синтезирован *п*-$O_2NC_6H_4OC_6H_4CH_2NRR'$-*п*, где R (здесь и далее) $COCHCl_2$, а R′ = H (**I**), CH_2CH_2OH (**II**), $CH_2CH_2OC_2H_5$ (**III**), $CH_2CH_2OCOC_{17}H_{35}$ (**IV**), CH_2CH_2Cl (**V**), CH_2CH_2CO-NH_2 (**VI**), CH_2CH_2CN (**VII**), CH_2CH_2NHR (**VIII**), C_6H_5 (**IX**), C_6H_{11} (**X**); *п*-$O_2NC_6H_4SC_6H_4CH_2N(R)CH_2CH_2OH$-*п* (**XI**), *п*-$O_2NC_6H_4SO_2$ $C_6H_4CH_2N(R)CH_2CH_2OH$-*п* (**XII**); *п*-$HOCH_2CH_2N(R)CH_2C_6H_4O(CH_2)_5OC_6H_4CH_2N(R)CH_2CH_2$-$OH$-*п* (**XIII**); *п*-$RNHC_6H_4OC_6H_4CH_2N(R)CH_2CH_2OH$-*п* (**XIV**) и *п*-$O_2NC_6H_4OC_6H_4CH_2N(SO_2C_6H_4CH_3$-*п*$)CH_2CH_2$-$OH$-*п* (**XV**). Из полученных соединений **II** и **III** оказались весьма активными при клинич. испытаниях, проводимых в Греции и в Индии. К р-ру 158 *г* уротропина в 1,1 *л* безводн. $CHCl_3$ прибавляют 215 *г* *п*-$O_2NC_6H_4OC_6H_4CH_2Cl$ (**XVI**); получают продукт (370 *г*), который кипятят 1 час с 2,7 *л* спирта и 900 *мл* конц. HCl. Отгоняют спирт, подщелачивают р-ром NH_3, извлекают этилацетатом и осаждают *п*-$O_2NC_6H_4OC_6H_4CH_2NH_2 \cdot HCl$ (**XVII** основание), выход 76%, т. пл. 210—211° (из сп.). 24,5 *г* **XVII** и 15 *г* $Cl_2CH_2COOCH_3$ (**XVIII**) нагревают 2 часа при 60°, абс. спиртом извлекают **I**, выход 90%, т. пл. 107—108°. К 100 *г* **XVI** понемногу прибавляют 100 *г* этаноламина, обрабатывают водой и неочищ. амин обрабатывают 50 *г* **XVIII**, извлекают спиртом **II**, выход 67%, т. пл. 136—137°. Аналогично из 30 *г* **XVI** и 40 *г* $H_2NCH_2CH_2OC_2H_5$ получают *п*-$O_2NC_6H_4OC_6H_4CH_2NHCH_2$-$CH_2OC_2H_5$-*п* $\cdot$ HCl (**XIX**), выход 90%, т. пл. 220—221° (из сп.). 36 *г* **XIX** обрабатывают 260 *мл* 1 н. NaOH и 260 *мл* $ClCH_2CH_2Cl$ и затем при 0° добавляют 23 *г* Cl_2CH_2COCl; получают **III**, выход 83%, т. пл. 105—106°

(из абс. сп.). II обрабатывают стеароилхлоридом в пиридине и получают IV с колич. выходом, т. пл. 68—69° (из сп.). 25 г II в 100 мл безводн. $CHCl_3$ и 5 мл пиридина обрабатывают при т-ре —5° 8,75 г $SOCl_2$ в $CHCl_3$, через ~ 12 час. получают **V**, выход 80%, т. пл. 85—86° (из CH_3OH). 24,5 г **XVII** сплавляют на водяной бане с 7,1 г $CH_2{=}CHCONH_2$, оставляют на 10 дней при т-ре ~ 20° и извлекают ацетоном *n*-$O_2NC_6H_4OC_6H_4CH_2$-$NHCH_2CH_2CONH_2$-*n* (**XX**), выход 80%, т. пл. 117—118°. Из **XX** аналогично III получают **VI**, выход 80%, т. пл. 173—174°. Из акрилнитрила аналогично **XX** получают соответствующий нитрил, выход 71%, т. пл. 208—209°, из которого аналогично III получают **VII**, выход 80%, т. пл. 80—81°. 12,5 г **XVI** прибавляют при 40° к 12 г этилендиамина, через ~ 12 час. обрабатывают водой, извлекают этилацетатом, осаждают хлоргидрат и кристаллизацией его из спирта выделяют [*n*-$O_2NC_6H_4OC_6H_4CH_2NHCH_2]_2 \cdot 2HCl$, т. пл. 255—256°, и *n*-$O_2NC_6H_4OC_6H_4CH_2NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$, т. пл. 216—217°, который аналогично III переводят в **VIII**, т. пл. 108—109° (из CH_3OH). 53 г **XVI** обрабатывают 75 г анилина и выделяют через хлоргидрат *n*-$O_2NC_6H_4OC_6H_4CH_2NHC_6H_5$ (**XXI**), т. пл. 104—105°. 3 г **XXI** в 30 мл $ClCH_2CH_2Cl$ обрабатывают 1,6 г $N(C_2H_5)_3$ и 1,7 г Cl_2CH_2COCl, через ~12 час. получают **IX**, т. пл. 113—114°. Аналогично из циклогексиламина получают *n*-$O_2NC_6H_4OC_6H_4$-$CH_2NHC_6H_{11}$, т. пл. 280—281°, и **X**, т. пл. 101—102° (из CH_3OH). *n*-$O_2NC_6H_4SC_6H_4CH_2Cl$ (**XXII**) получают аналогично **XVI** (РЖХим, 1955, 9602) с использованием удвоенного кол-ва CH_3COOH, т. кип. 206°/0,5 мм, т. пл. 68—69° (из сп.). Из **XXII** и этаноламина аналогично **II**, но с использованием стехиометрич. кол-ва Cl_3CCO-$CHCl_2$ (60°, 4 часа) получают **XI**, т. пл. 135—136°. К 5 г **XI** в 200 мл CH_3COOH прибавляют 5 мл 30%-ной H_2O_2, через 4 дня выливают в воду и получают **XII**, т. пл. 154—155°. 8,4 г Na в 480 мл абс. спирта, 43,8 г *n*-оксибензальдегида и 40 г α,ε-дибромпентана кипятят 12 час., выливают на лед и получают 4,4′-диформил-α,ε-дифеноксипентан (т-ра плавления не показательна), к 37 г которого в 500 мл абс. спирта при 50° прибавляют 14,2 г этаноламина; получают основание Шиффа с т. пл. 102—103°. 15 г этого основания гидрируют в 300 мл CH_3OH при 20 ат над 35 г скелетного Ni (W6), получают 4,4′-ди-(β-оксиэтиламинометил)-α,ε-дифеноксипентан, т. пл. 117—118°, после обработки которого **XVIII** получают **XIII**, т. заст. ~ 0°. 4 г неочищ. амина (из **XVI** и этаноламина, см. получение **II**) гидрируют над $PtO_2 \cdot H_2O$ в CH_3COOH при т-ре ~ 20°, полученный продукт дихлорацетилируют Cl_2CH_2-$COCl$ в C_6H_6 в присутствии $N(C_2H_2)_3$ и получают **XIV**, т. пл. 141—142° (из бутилацетата). 5 г **XVI** в 100 мл спирта и 5 г K-соли N-(β-оксиэтил)-*n*-толуолсульфонамида кипятят 7 час., фильтруют, упаривают в вакууме и после подкисления разб. CH_3COOH получают **XV**, т. пл. 86—88° (из толуола). В. Беликов

70829. Исследования в области оксидосоединений. X. Взаимодействие α-окисей аллиловых эфиров фенола, *о*-, *n*-крезолов и гваякола с аминами. Идельчик З. Б., Пансевич-Коляда В. И., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 3, 792—795

При поисках физиологически активных препаратов взаимодействием $ArOCH_2CHCH_2O$ (I) и $HN(R')_2$ (II) синтезированы $ArOCH_2CHOHCH_2N(R')_2$ (III). **I** получают окислением $ArOCH_2CH{=}CH_2$ гидроперекисью ацетила или взаимодействием ArOH с эпихлоргидрином. 23 г I, $Ar = C_6H_5$ (Ia) (т. кип. 242,5°/755 мм, 104°/2 мм, $n^{20}D$ 1,5300, d_4^{20} 1,1190), и 26 г II, $R' = C_2H_5$, нагревают 5 час. при 60—65°, промывают водой и эфиром, выделяют III, $Ar = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$ (т. кип. 176—178°/17 мм, $n^{20}D$ 1,0509, d_4^{20} 1,0200); йодэтилат (ЙЭ), т. пл. 119°; хлоргидрат (ХГ), жидкий при т-ре 20°. Аналогично получают III (приводятся Ar, R′ или $N(R')_2$, время нагревания в часах, т-ра в °C, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C ЙЭ и ХГ): 2-$CH_3C_6H_4$, C_2H_5, 4, 65—70, —, 141,5 (из сп.-эф.), 107 (из сп.-эф.); 4-$CH_3C_6H_4$, C_2H_5, 4, 60—70, 139,5/1,5 ($n^{20}D$ 1,5070, d_4^{20} 1,0055), 135,5 (из сп.-эф.),— (масло); 2-$CH_3OC_6H_4$, C_2H_5, 3, ~ 100, 167/5,5 ($n^{20}D$ 1,5153, d_4^{20} 1,0631), 104 (из сп.-эф.), —; C_6H_5, NC_5H_{10}, 2,5, ~ 100, —, —, 126,5 (из сп.-эф.); 2-$CH_3C_6H_4$, NC_5H_{10}, 3, ~ 100, —, —, 119 (из сп.-эф.). **I**, Ar = 2-CH_3-C_6H_4, т. кип. 123—125°/2 мм, $n^{20}D$ 1,5290, d_4^{20} 1,0884. III, их ХГ и ЙЭ обладают сильным гипотензивным действием при сравнительно малой токсичности. Токсичность и гипотензивное действие усиливаются в ряду III — ХГ — ЙЭ. Сообщ. IX см. РЖХим, 1958, 50376.

В. Скородумов

70830. Исследования в области оксидосоединений. XI. Взаимодействие α-окисей аллиловых эфиров фенола, *n*-крезола и гваякола с метиловым спиртом. Пансевич-Коляда В. И., Идельчик З. Б., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 914—916

При взаимодействии α-окисей аллиловых эфиров фенола (I окись), *n*-крезола (II окись) и гваякола (III окись) с CH_3OH в присутствии CH_3ONa получены 1-метокси-3-феноксипропанол-2 (**IV**), 1-метокси-3-(*n*-толилокси)-пропанол-2 (**V**) и 1-метокси-3-(*о*-метоксифенокси)-пропанол-2 (**VI**) соответственно. 3,5 г I и CH_3ONa (из 1 г Na) в 12 мл CH_3OH нагревают в трубке 6 час. при 100°, получают 3,4 г **IV**, т. кип. 134°/7 мм, $n^{20}D$ 1,5168, d_4^{20} 1,1130. Аналогично из 2,7 г **II** (3 часа, 95°) получают 0,6 г **V**, т. кип. 122°/2 мм, $n^{20}D$ 1,5135, d_4^{20} 1,0805, а из 1,8 г III (5 час., 100°) получают 0,5 г **VI**, т. кип. 155°/5 мм, $n^{20}D$ 1,5233, d_4^{20} 1,1439. В. Б.

70831. Синтез 3-хлордифениламина. Журавлев С. В., Гриценко А. Н., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 4, 661—662

3-$ClC_6H_4NHC_6H_5$ (I) — основной полупродукт при получении 2-хлорфентиазина, синтезируют по схеме: 3-$ClC_6H_4NO_2$ (II), восстанавливают до 3-$ClC_6H_4NH_2$ (III), III ацетилируют в 3-$ClC_6H_4NHCOCH_3$ (**IV**) и IV действием C_6H_5Br (**V**) в присутствии катализаторов Ульмана в среде $C_6H_5NO_2$ (**VI**) превращают в 3-ClC_6H_4N-$(COCH_3)C_6H_5$, который без выделения омыляют в I. 0,71 моля II порциями за 1,5 часа вносят в кипящую смесь 142 г Fe-опилок, 15 мл конц. HCl и 213 мл воды, кипятят 3 часа с водяным паром, отгоняют III, выход 77,3%, т. кип. 101—100°/8—10 мм. К 0,55 мл III прибавляют за 10 мин. 0,64 моля $(CH_3CO)_2O$, размешивают 30 мин., разбавляют 75 мл воды, выделяют 96,5% IV, т. пл. 71,5—73°. 0,5 моля **IV**, 1 моль **V**, 0,28 моля безводн. K_2CO_3 (**VII**), 0,75 г KJ, 0,05 г Cu-бронзы (**VIII**) и 325 г **VI** нагревают 10 час. при т-ре ~180°, затем за 8 час. т-ру повышают до 210°, отгоняют с паром, к остатку, отделенному от воды, прибавляют 300 мл спирта и 180 мл конц. HCl, кипятят 3 часа, разбавляют водой, получают I, выход 46,5%, т. кип. 175—180°/7—8 мм. Из кислого водн. р-ра подщелачиванием выделяют 25,2 г III. 0,53 моля **IV**, 1,06 моля **V**, 0,3 моля **VII**, 0,85 г KJ, 0,05 г **VIII** и 5 мл **VI** кипятят 44 часа, осадок промывают небольшим кол-вом $C_2H_4Cl_2$, из фильтрата р-ритель отгоняют в вакууме, остаток кипятят 4 часа с 420 мл спирта и 200 мл конц. HCl, разбавлением водой выделяют **I**, выход 66%, т. кип. 180—182°/10 мм, 322°/743 мм. В. Скородумов

70832. Получение мезокаина (хлоргидрата α-диэтиламино-2,4,6-триметилацетанилида). Журавлев С. В., Чугаева В. Д., Мед. пром-сть СССР, 1958, № 3, 21—23

В поисках новых местноанестетич. средств синтезирован аналог ксилокаина (I) — 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2NHCO$-$CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ (II) по схеме: 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2NH_2$ (III) → 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2NHCOCH_2Cl$ (IV) → 2,4,6-$(CH_3)_3$-$C_6H_2NHCOCH_2N(C_2H_5)_2$ (V) → II. К 2 молям III в 2

толуола за 30—40 мин. прибавляют 3 моля $ClCH_2COCl$, кипятят 3 часа, по охлаждении **IV** промывают смесью толуола и CH_3OH; выход 92,5%, т. пл. 174—175°. 0,5 моля **IV**, 1,37 моля $(C_2H_5)_2NH$ и 330 *мл* толуола кипятят 3 часа, фильтрат промывают водой, извлекают 6%-ной HCl (3 × 130 *мл*), кислый р-р очищают углем, подщелачивают 70—75 *мл* 40%-ного NaOH, получают **V**, выход 90%, т. пл. 46—47°. 65 *г* **V** растворяют в 35 *мл* 18%-ной HCl, очищают углем, упаривают, остаток растворяют в 40 *мл* спирта при кипячении, при охлаждении выделяется 81% **II**, т. пл. 136—137°. По силе и продолжительности действия **II** существенно не отличается от **I**, но сырье для приготовления **II** значительно более доступно. В. Скородумов

70833. **Синтез** α,ω-*бис*-(*n*-**аминофенокси)-алканов. Ян Цин-шэн, Цюй Дэ-хао, Чжан Ци-кай** (Yang Ching-sen, Chü Te-hao, Chang Chi-chiek), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 6, 472—477 (кит.; рез. англ.)

В поисках средств, активных против *Schistosomiasis Japonica* на животных, р-цией 4-$NO_2C_6H_4OH$ и $Br(CH_2)_nBr$ (**Iа, б**), где всюду $n = 5$, (**а**) или 7 (**б**), в присутствии C_2H_5ONa получены 4-$NO_2C_6H_4O(CH_2)_nO$-$C_6H_4NO_2$-4 (**IIа, б**); **IIа**, выход 82,5%, т. пл. 102—103°; **IIб**, выход 82,8%, т. пл. 115—116°. Восстановлением **II** превращены в 4-$NH_2C_6H_4O(CH_2)_nOC_6H_4NH_2$-4′ (**IIIа, б**); **IIIа**, выход 76,3%, т. пл. 79—81°; дихлоргидрат (ДХГ), т. пл. 256—260°; диацетильное производное (ДП), т. пл. 207—208°; **IIIб**, т. пл. 79—80°; ДХГ, выход 85,5%, т. пл. 256°; ДП, т. пл. 184—185° Действием **I** и 4-HOC_6H_4N-$(CH_3)SO_2C_6H_4CH_3$-4′ синтезированы 4-$CH_3C_6H_4SO_2N(CH_3)$-$C_6H_4O(CH_2)_nOC_6H_4N(CH_3)SO_2C_6H_4CH_3$-4′ (**IVа, б**); **IVа**, выход 64,2%, т. пл. 117—119°. После гидролиза **IVа, б** выделены 4-$CH_3NHC_6H_4O(CH_2)_nOC_6H_4NHCH_3$-4′ (**Vа, б**); **Vа**, выход 81,5%, т. пл. 80—81,5°; ДХГ, т. пл. 160—162°; **Vб**, выход 40%, т. пл. 63—64°; ДХГ, т. пл. 140—142°. Из **Iб** и 4-$HOC_6H_4N(CH_3)COCH_3$ получен 4-CH_3CON-$(CH_3)C_6H_4O(CH_2)_7OC_6H_4N(CH_3)COCH_3$-4′ выход 94%, т. пл. 123—124,5°), гидролиз которого привел к **Vб**, выход ДХГ 80%. В. Скородумов

70834. **Реакции магнезиламинов. IV. Арамидирование ароматических альдегидов с помощью N,N-*бис*-(галоидмагний)-ариламинов. Тетюева Л. А., Петюнин П. А.**, Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 3, 739—742

В продолжение прежней работы (РЖХим, 1957, 66056) изучено влияние природы р-рителей на выход ArCONHAr′ (**I**), получаемых р-цией ArCHO (**II**) с $Ar'N(MgBr)_2$ (**III**). Наиболее высокие выходы **I** получены в C_5H_5N и диоксане. Р-ция арамидирования распространена на ряд **II**. Улучшена известная методика получения **II** (РЖХим, 1955, 18692), а именно: а) рассчитанное кол-во CH_3COONa прибавляют к р-ру $H_2C{=}{=}NOH$, а не к р-ру диазосоединения; б) омыление оксимов проводится после их выделения; в) перед разложением бисульфитного соединения из реакционной массы нагреванием удаляют эфир. К C_2H_5MgBr (из 0,025 моля C_2H_5Br и 0,025 моля Mg) в 20 *мл* эфира прибавляют 0,0125 моля $Ar'NH_2$ в 15 *мл* эфира, нагревают 10—15 мин. и отгоняют эфир. К остатку приливают р-р 0,025 моля **II** в 20 *мл* C_5H_5N, кипятят 5 мин., разлагают комплекс разб. HCl, экстрагируют эфиром, экстракт отгоняют с паром и получают **I** (приводятся Ar в **II**, Ar′ в **III**, выход в %, т. пл. в °С): *n*-$CH_3C_6H_4$, C_6H_5, 33,5, 146; *n*-BrC_6H_4, C_6H_5, 98,55, 200—201; *n*-ClC_6H_4, C_6H_5, 83,8, 194—195; *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, C_6H_5, 95,0, 180—182; *м*-ClC_6H_4, C_6H_5, 91,1, 136—137; *n*-$CH_3OC_6H_4$, C_6H_5, 70,4, 168—169; *м*-$CH_3C_6H_4$, C_6H_5, 53,3, 129—130 (из сп.); *м*-BrC_6H_4, C_6H_5, 70, 146—147,5; *n*-HO-*м*-$CH_3OC_6H_3$, C_6H_5, 53,5, 129—131 (из CH_3COOH); *n*-BrC_6H_4, *n*-ClC_6H_4, 69,7, 217—217,5 (из CH_3COOH), *n*-BrC_6H_4, *n*-$CH_3C_6H_4$, 64,4, 232—233; *n*-BrC_6H_4, *n*-BrC_6H_4, 67,6, 222; *n*-BrC_6H_4, *n*-$CH_3OC_6H_4$, 52,4, 222—223 (из CH_3COOH); *n*-BrC_6H_4, α-$C_{10}H_7$, 51,5, 211—212 (из CH_3COOH); *n*-BrC_6H_4, β-$C_{10}H_7$, 78,5, 218—218,5 (из CH_3COOH); *n*-ClC_6H_4, β-$C_{10}H_7$, 92,3, 206—207 (из CH_3COOH); *n*-ClC_6H_4, *n*-$CH_3C_6H_4$, 50,5, 212—213 (из CH_3COOH); *n*-ClC_6H_4, *n*-$CH_3OC_6H_4$, 53,5, 208—209 (из CH_3COOH); *n*-ClC_6H_4, *n*-ClC_6H_4, 75,3, 207—208. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 43322. Ю. Волькенштейн

70835. **Получение дизамещенных амидинов из дизамещенных тиомочевин и магнийиодметила. Кошкин Н. В.**, Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 3, 695—698

Предложен способ получения замещ. амидинов (АМ) действием CH_3MgJ на N,N′-диарилтиомочевины (ТМ). Синтезированы N,N′-дифенил-(**I**), N,N′-ди-*n*-толил-(**II**), N,N′-ди-*м*-толил-(**III**), N,N′-ди-*о*-анизидилацетамидин (**IV**), а также хлоргидрат N,N′-аллилфенилацетамидина (**V**). Взаимодействием дифенилтиомочевины (**VI**) с натрмалоновым эфиром (**VII**) и последующим гидролизом получен **I**. ТМ получают из соответствующих аминов и NH_4CNS (135—145°, 1,5—2 часа) либо из тиомочевины или N-арилтиомочевины и аминов (145—170°). К CH_3MgJ (из 2 *г* Mg и 10 *г* CH_3J) в 30 *мл* абс. эфира при охлаждении постепенно вносят 0,07 моля порошка ТМ, кипятят 1 час, отгоняют эфир, прибавляют воду или разб. HCl со льдом, в последнем случае подщелачивают K_2CO_3 и получают АМ (приводятся в-во, выход в %, т. пл. в °С из спирта): **I**, 75, 131,5; **II**, 50, 121; **III**, 60, 104—105; **IV**, 52, 137—138. Эквимолярную смесь $C_6H_5NH_2$ и $CH_2{=}{=}CHCH_2NCS$ в 2-кратном кол-ве эфира оставляют на 24 часа при т-ре ∼ 20° и получают аллилфенилтиомочевину (**VIII**), т. пл. 100—101° (из хлф.). К CH_3MgJ (из 20 *г* Mg и 100 *г* CH_3J) и 250 *мл* абс. эфира при охлаждении прибавляют 33,5 *г* **VIII**, нагревают 30 мин., эфир отгоняют, постепенно добавляют воду и $AlCl_3$ для растворения $Mg(OH)_2$, экстрагируют эфиром, остаток после его отгонки обрабатывают 10%-ной HCl, фильтрат подщелачивают, вновь экстрагируют и подкисляют, выход **V** 41%. К **VII** (из 12 *г* малонового эфира, 1,7 *г* Na в 150 *мл* C_6H_6 при 60—70°) прибавляют 16 *г* измельченной **VI**, нагревают 6—8 час. до кипения, отгоняют C_6H_6 осадок нагревают 2 часа с 150—200 *мл* насыщ. спирт. щелочи и приливают воду, выход **I** 10 *г*, т. пл. 131°. Ю. Волькенштейн

70836. **Синтез изоцианатов из фосгена и ароматических аминов. Сингу, Нисимура, Такэгами** (Shingu Haruo, Nishimura Tomizo, Takegami Yoshinobu), Юки госэй кагаку кёкайси J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, **15**, № 3, 140—143 (японск.)

Изучена р-ция $COCl_2$ (**I**) с $C_6H_5NH_2$ (**II**), **II**·HCl (**III**) и $(C_6H_5NH)_2CO$ (**IV**). **I** реагирует с **II** даже при т-ре ниже —15°, с образованием **III** и $C_6H_5NHCOCl$. Последний реагирует с **II** (быстрее при нагревании), давая **III** и **IV** ($\geqslant 0°$). Скорость образования **IV** из **I** и **III** (100°) меньше, чем скорость образования изоцианата, но при 140° (без избытка **I**) получают только **IV**. **IV** не реагирует с **I** при т-ре $< 110°$; взаимодействием **IV** с **I** при т-ре $> 120°$ получены C_6H_5NCO и HCl. Сделан вывод, что **V** может быть получен с хорошим выходом из свободного амина и **I**, взятого в большой конц-ии при т-ре $> 270°$. Обсужден механизм р-ции.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 14, 10403. Hiroshi Kataoka

70837. **Прямое введение диазогруппы в ароматическое ядро. III. Комплекс $N_2O_3 \cdot BF_3$, как реагент. Теддер** (The direct introduction of the diazonium group into aromatic nuclei. III. N_2O_3-BF_3 complex as reagent. Tedder John M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 6090 (англ.)

При помощи комплекса $N_2O_3 \cdot BF_3$ (**I**) (РЖХим, 1958, 17320, 67492) вводят диазогруппу в ароматич. ядро. 1 *мл* мезитилена и 0,58 *г* **I** в 5 *мл* $C_6H_5NO_2$ (**II**)

оставляют на 14 час. при ~ 20°, выливают в холодную разб. HNO_2, удаляют II извлечением р-рителем, водн. р-р нейтрализуют и соль диазония сочетают с β-нафтолом, получают 0,13 *г* 2,4,6-триметилфенил-азо-β-нафтола, т. пл. 131° (из ацетона). Из 1 *мл* анизола и 0,81 *г* I в 10 *мл* II (2,5 часа, ~20°) после аналогичной обработки выделяют 0,25 *г* *n*-метоксифенилазо-β-нафтола. т. пл. 140° (из ацетона). Из 1 *мл* толуола и 0,63 *г* I в II (~20°, 7 дней, или 55°, 14 час., или 55°, 85 час.) получают менее 10 *мг* красителя.

В. Скородумов

70838. Взаимодействие циклических солей салициловой кислоты с азотистой кислотой. Получение 5-диазосалициловой кислоты. Немодрук А. А., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 1082—1085

Циклические соли салициловой к-ты (I к-та) (Al, Cr, Zn) в условиях, когда проявляется внутримолекулярная диссоциация (pH 2,7), обладают бо́льшей активностью в р-ции нитрозирования по сравнению с I, при этом происходит отщепление CO_2, имеющее место при взаимодействии I с HNO_2. При р-ции циклич. солей I с эквивалентными кол-вами HNO_2 образуется 5-NO-I с выходом 60—70% и 10—12% 5-диазо-I, а с 5 молями HNO_2 получается только 5-диазо-I с выходом 90—93%.

В. Скородумов

70839. Синтез 3-алкилмеркапто-4-метил-N-(диалкиламиноэтил)-анилинов. Дин Чжэнь-кай, Чжан Ци-кай (Ting Zhen-kai, Chang Chi-chiek), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 6, 460—466 (кит.; рез. англ.)

С целью получения химиотерапевтически активных препаратов против *Schistosomiasis Japonica* получен ряд в-в, структурно сходных с Мирацилом D, общей ф-лы 3-R-4-$CH_3C_6H_3NHCH_2CH_2R'$ (I) по схеме: 4-$CH_3C_6H_4NHCOCH_3$ → 3-$ClSO_2$-4-$CH_3C_6H_3NHCOCH_3$ → 3-HS-4-$CH_3C_6H_3NHCOCH_3$ → 3-RS-4-$CH_3C_6H_3NHCOCH_3$ (II) [действием $(CH_3)_2SO_4$, RBr, или C_6H_5J] → 3-HS-4-$CH_3C_6H_3NH_2$ (III) → I. Для II приводятся R, выход в %, т. пл. в °C; C_2H_5, 96, 110—111; C_3H_7, 88, 83,5—84,5; C_4H_9, 84, 73,5—74,5; C_6H_5 70, 112—113. Для III приведены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*: CH_3, 95, 141—142/8 (т. пл. 47°); C_2H_5, 85, 126—127/4; C_3H_7, 89, 137—138/4; C_4H_9, 95, 152—154/4; C_6H_5, 95, 179—180/4. Для I приводятся R,R′, выход в %, т. кип. в °C/μ, выход соли [цитрата (ЦТ), хлоргидрата (ХГ) или ди-ХГ] в %, т. пл. соли в °C: CH_3, $N(C_2H_5)_2$, 68, 125—127/15, ЦТ 70, 85,5—87; C_2H_5, $N(C_2H_5)_2$, 65, 120—126/50, ЦТ 74, 95,5—96,5; C_3H_7, $N(C_2H_5)_2$, 63, 141—143/60, ЦТ 71, 105—106; C_4H_9, $N(C_2H_5)_2$, 62, 141—145/50, ЦТ 76, 98—99,5; C_6H_5, $N(C_2H_5)_2$, 52, 141—147/10, ЦТ 71, 122—123; CH_3, NC_5H_{10}, 57, 145—147/10, ди-ХГ 78, 168—169,5 (абс. сп.); C_2H_5, NC_5H_{10}, 66, 141—143/10, ди-ХГ 60, 124—125 (ацетон-сп.); C_3H_7, NC_5H_{10}, 63, 139—144/75, ди-ХГ 60, 147—149 (ацетон-сп.); C_4H_9, NC_5H_{10}, 62, 154—157/12, ди-ХГ 66, 116—118 (ацетон-сп.); C_6H_5, NC_5H_{10}, 61, 171—173/10, ХГ 74, 184—186 (абс. сп.).

В. Скородумов

70840. Синтез и реакции циннамилфенилсульфида. Юслен, Энквист (Synthesis and reactions of cinnamyl phenyl sulfide. Juslén Camilla, Enkvist Terje), Acta chem. scand., 1958, **12**, № 2, 187—297 (англ.)

Из коричного спирта (I) или из циннамилбромида (II) и тиофенола (III) разными способами синтезирован циннамилфенилсульфид (IV). Показано, что двойная связь в IV очень устойчива к действию окислителей. При действии H_2O_2 или $C_6H_5CO_2OH$ IV дал только сульфоксид (V) и сульфон (VI). При деструктивном гидрировании из IV образовались C_6H_6 и 1-фенилпропан, идентифицированный в виде 2-ацетамидо- (VII) и 2, 4-ди-(ацетамидо)-фенилпропана (VIII). Приведены кривые УФ- и ИК-спектров полученных в-в и близких соединений. В результате облучения (2 недели) смеси 0,009 моля I и 0,009 моля III, находящейся в кварцевой трубке на расстоянии 15 *см* от ртутно-кварцевой лампы, образовался IV, выход 9%, т. пл. 78° (из сп.); кроме того, выделены дифенилдисульфид и, по-видимому, γ-тиофенокси-γ-фенилпропанол-1 или β-тиофенокси-γ-фенилпропанол-1, выход 13%. При нагревании (16 час., 127°) с $Al_2(SO_4)_3$ получено 25% IV, а при кипячении (16 час.) с 2 н. H_2SO_4 в CH_3COOH 85% IV. Смесь 0,02 моля II, 0,02 моля III, 2,8 *г* K_2CO_3 и 6 *г* ацетона кипятили 6 час. и получили 83% IV. При взаимодействии 0,001 моля IV в 20 *мл* лед. CH_3COOH и 0,001 моля 30%-ной H_2O_2 (5 дней, 20°) получен V, выход 94%, т. пл. 76—78 и 90—91° (из петр. эф.-5% хлф.; диморфизм). При применении двойного кол-ва H_2O_2 образовался VI, выход 92%, т. пл. 111—112° (из лигр.). Из VI и $C_6H_5CO_2OH$ в $CHCl_3$ образовалась бензолсульфокислота, идентифицированная в виде S-бензилтиурониевой соли. Примерно такие же результаты получены при окислении содовым р-ром $KMnO_4$. Смесь 3,722 *г* IV в 400 *мл* спирта и 30 *г* скелетного Ni кипятили 7 час.; образовался C_6H_6 и фракция 159—160°, превращенная путем нитрования, восстановления и ацетилирования в VII, т. пл. 97° и VIII, т. пл. 207—208°.

А. Берлин

70841. Мочевина и некоторые ее производные. Часть V. Некоторые сульфенилтиомочевины. Курцер, Тертюк (Urea and related compounds. Part V. Some sulphenylthioureas. Kurzer Frederick, Tertiuk W.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1571—1573 (англ.)

Синтезированы *o*-$NO_2C_6H_4SNHC(SR){=}NH$ (I), где всюду **а** R = CH_3 и **б** R = $C_6H_5CH_2$, и *o*-$NO_2C_6H_4SNHC(SR){=}NSC_6H_4NO_2$-*o* (II) взаимодействием $NH_2C(SR){=}NH$ (III) с соответствующим кол-вом *o*-$NO_2C_6H_4SCl$ (IV). К 0,04 моля сульфата IIIа в 20 *мл* воды прибавляют 120 *мл* ацетона (V), выпавший осадок растворяют добавлением 0,02 моля 3 н. NaOH. прибавляют за 1—1,5 часа при 0—8° 0,035 моля IV в 50 *мл* V и 0,04 моля 3 н. NaOH для поддержания щел. р-ции, точно подкисляют разб. HCl, оставляют на 1 час при т-ре ~ 20° и отделяют осадок (А); фильтрат упаривают при т-ре ~ 20°, полученный осадок обрабатывают V (для отделения нерастворимого ди-*o*-нитрофенилдисульфида (VI)), р-р упаривают, остаток растворяют в теплом C_6H_6 и получают Iа, выход 35—45%, т. пл. 108—110° (из бзл.-петр. эф.). Осадок А суспендируют в 100 *мл* воды и отделяют 0,2—0,5 *г* VI, т. пл. 196—197° (из V и бзл.). Из 0,04 моля IIIа, полученной, как указано выше, 0,09 моля IV и 0,07 моля 3 н. NaOH получают в фильтрате IIа, выход 40%, т. пл. 153—155° (из бзл. и ацетона), а в осадке VI, выход 30%. 0,005 моля Iа в 10 *мл* V обрабатывают 0,006 моля IV и 0,006 моля 1 н. NaOH 90 мин.; выход IIа 66%. 0,02 моля хлоргидрата IIIб в 15 *мл* горячей воды разбавляют 60 *мл* V и 0,01 моля 3 н. NaOH, добавляют за 1 час 0,015 моля IV и 0,015 моля 3 н. NaOH, выход Iб 52%, т. пл. 111—113 (из бзл. и V-бзл.). При взаимодействии 0,02 моля IIIб, 0,06 моля IV и 0,06 моля 3 н. NaOH получают IIб, выход 56%, т. пл. 146—148° (из V). Часть IV см. РЖХим, 1958, 32439.

Ю. Волькенштейн

70842. Синтез некоторых производных гидразида роданuксусной кислоты. Талик, Плажек (Synteza pewnych pochodnych hydrazydu kwasu rodanooctowego. Talik Zofia, Płażek Edwin), Roczn. chem., 1957, 31, № 3, 1069—1070 (польск., рез нем.)

С целью получения новых противотуберкулезных средств синтезированы $SCNCH_2CONHN{=}CHR$ (I). Действием $ClCH_2COCl$ на $RCH{=}NNH_2$ в пиридине получают $RCH{=}NNHCOCH_2Cl$ (II), который с KCNS

в ацетоне дает I. Получены II, R = C_6H_5, т. пл. 164°; II, R = 3-$NO_2C_6H_4$, т. пл. 209°; I, R = C_6H_5, т. пл. 251°; I, R = 3-$NO_2C_6H_4$, т. пл. 278°. Получить $SCNCH_2CONHNH_2$ не удалось. В. Скородумов

70843. **Уникальные свойства 2,4-динитробензолсульфенилхлорида.** Хараш (The unique properties of 2,4-dinitrobenzenesulfenyl chloride. Kharasch Norman), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 1, 585—591 (англ.)

Обзор р-ций 2,4-динитробензолсульфенилхлорида, их применения и механизма р-ций. Библ. 45 назв. Ю. В.

70844. **Изучение противораковых веществ. XVI. Некоторые эфиры сульфокислот в качестве противораковых средств.** Исидатэ, Сакураи, Овари (Studies on concerocidal substances. XVI. Some sulfonic acid esters as anti-cancer agents. Ishidate Morizo, Sakurai Yoshio, Owari Sakahiko), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 3, 203—207 (англ.)

В поисках противораковых средств синтезирован ряд эфиров различных сульфокислот со спиртами и гликолями, являющихся так называемыми алкилирующими антимитотиками. Количественно исследована способность полученных эфиров к S-алкилированию при р-ции с $Na_2S_2O_3$ по методике (Stahmann M. A., Bergmann M., J. Organ. Chem., 1946, 11, 586); приведены данные о кол-ве поглощаемого $Na_2S_2O_3$ в зависимости от времени. Установлено, что антимитотич. активность эфиров соответствует их активности при р-ции с $Na_2S_2O_3$, что наблюдается также для β-хлорэтиламинов. Активность эфиров в меньшей степени зависит от рода сульфокислого остатка и в бóльшей — от рода спирта; так, эфиры вторичных спиртов почти неактивны. Приведены результаты физиологич. исследований (см. РЖХимБх, 1958, 7670). К 100 *мл* спирт. р-ра C_2H_5ONa (из 4,5 *г* Na) добавляют 42 *г* RCl (I; где здесь и далее R = *n*-$O_2NC_6H_4SO_2$) в 100 *мл* спирта, через 1 час выливают в воду, получают ROC_2H_5, выход 35 *г*, т. пл. 92° (из сп.). К смеси $(CH_3)_2CHOH$ и 50 *мл* C_6H_6, содержащей 1,15 *г* Na добавляют по каплям 11 *г* I в 50 *мл* C_6H_6, через 2 часа отгоняют в вакууме р-ритель и получают $ROCH(CH_3)_2$, выход 10 *г*, т. пл. 53—54° (из петр. эф. с т. кип. 60—80°). Аналогично получают *n*-$CH_3CONHC_6H_4SO_2OCH(CH_3)_2$, выход 85%, т. пл. 115—116° (из бзл.). Из 9 *г* $(CH_2CH_2OH)_2$ в 16 *г* пиридина (II) и 38 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (III) получают дитозилат (ДТ), выход 15 *г*, т. пл. 82—83° (из ацетона-эф.). Аналогично получают диэфиры (приводятся исходные продукты, выход в % и т. пл. в °С): I и $(C_2H_4OH)_2$, — (следы), 182 (из CH_3COOH); III и $(CH_3CHOHCH_2)_2$, 30, 116—116,5 (из ацетона); III и $(HOC_2H_4)_2O$, 60, 88—89 (из ацетона); III и $(CH_2OH)_2$, 50, 128 (из ацетона); *n*-$CH_3CONC_6H_4SO_2Cl$ и $(CH_2OH)_2$, 50, 203—204 (из CH_3COOH). К р-ру 22 *г* I в 20 *мл* CH_3CN добавляют 9 *г* $C_6H_5N(C_2H_4OH)_2$ и 8 *г* II, выдерживают 2 часа при 0°, получают $C_6H_5N(C_2H_4OR)_2$, выход 14 *г*, т. пл. 139—140° (из бзл.). 50 *мл* р-ра 18 *г* $C_6H_5N(C_2H_4OH)_2$ в CH_3OH добавляют к 100 *мл* водн. р-ра диазотированной *n*-$H_2NC_6H_4SO_3H$, через 1 час нагревают 30 мин. при 40—50°, получают *n,n'*-$(HOC_2H_4)_2NC_6H_4N{=}NC_6H_4SO_3H$, выход 36 *г*; получен ДТ в виде соли с II. При кипячении (1—2 часа) смеси 3,3 *г* $(C_2H_5)_2NC_2H_4OH$ (IV) в 30 *мл* ацетона с 5,7 *г* III получают 1,1,4,4-тетраэтилпиперазинийдитозилат, т. пл. 290—291° (разл., из ацетона-сп.); соответствующий дипикрат, т. пл. 163° (разл.). Смесь эквимолярных кол-в IV, III и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ выдерживают ~ 12 час. при 110—120°, затем 2 часа при 220°, растворяют в воде, подщелачивают, извлекают эфиром и выделяют хлоргидрат (ХГ) $(C_2H_5)_2NC_2H_4Cl$. Р-р 1 моля $CH_3N(C_2H_4OH)_2$ (V) и 2 молей III в эфире, содержащем немного ацетона выдерживают несколько часов при т-ре ~ 20°, выпадающее масло растворяют в воде и обрабатывают водн. р-ром пикриновой к-ты, получают 1,4-диметил-1,4-ди-(β-оксиэтил)-пиперазинийдипикрат, выход 1 *г* (из 6 *г* V), т. пл. 230—233° (из воды). К 12 *г* V в 20 *мл* $CHCl_3$ добавляют по каплям (при охлаждении) 20 *мл* $CH_2ClCOCl$ в 20 *мл* $CHCl_3$, кипятят 2 часа, упаривают в вакууме, получают $CH_3N(C_2H_4OCOCH_2Cl)_2$, выход колич., т. пл. 102° (из ацетона). Аналогично получают $CH_3N(C_2H_4OCOCCl_3)_2$; ХГ, т. пл. 108° (разл.); тригидрат ХГ, т. пл. 50—55°. Смесь 20 *г* ХГ $CH_3N(C_2H_4Cl)_2$ в 200 *мл* воды и 80 *г* KCNS нагревают 40 мин. (~ 100°), нейтрализуют до pH 7, отделяют масло, р-р извлекают эфиром, упаривают, получают $CH_3N(C_2H_4SCN)_2$, выход 30 *г*; ХГ, т. пл. 115—117° (из ацетона); пикрат, т. пл. 176° (из ацетона-сп.); основание в присутствии воды димеризуется до 1,4-диметил-1,4-ди-(β-тиоцианэтил)-пиперазинийдитиоцианата, т. пл. 180° (разл.). К сухому сульфату V добавляют по каплям при 0° 4 моля $ClSO_3H$, выливают в ледяную воду, нейтрализуют, фильтруют, добавляют K_2CO_3, вновь фильтруют и упаривают досуха, получают $CH_3N(C_2H_4OSO_3K)_2$ (из разб. CH_3COOH), который превращают в моно-К-соль перекристаллизацией из разб. CH_3COOH. Сообщение XV см. РЖХим, 1958, 50313. Т. Амбруш

70845. **Об N-ацил- и N-арилсульфонилпроизводных 2-аминодигидрорезорцина.** Штеттер, Хёне (Über N-Acyl- und N-Arylsulfonyl-Verbindungen des 2-Amino-dihydroresorcins. Stetter Hermann, Hoehne Klaus), Chem. Ber., 1958, 91, № 5, 1123—1128 (нем.)

Восстановлением и ацилированием 2-нитрорезорцина (I) получены моноацетат 2-ацетамидорезорцина (II), 2-бензоил- (III) и 2-*n*-толуолсульфониламинорезорцин (IV), которые прогидрированы соответственно в производные 2-аминодигидрорезорцина (V): N-ацетил-V (VI), N-бензоил-V (VII) и N-*n*-толуолсульфонил-V (VIII). При действии HNO_2 V превращен в 2-диазодигидрорезорцин (IX), VI в 5-метил-3-(1-оксо-4-карбоксибутил-1)-оксадиазол-1,2,4 (X), а VII в 5-фенил-3-(1-оксо-4-карбоксибутил-1)-оксадиазол-1,2,4 (XI). При восстановлении по Кижнеру X и XI дали адипиновую -к-ту и соответственно CH_3COOH и C_6H_5COOH. Приведена кривая УФ-спектра X. В результате гидрирования 0,15 моля I в смеси 300 *мл* лед. CH_3COOH и 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 2 *г* Pd/C получен II, выход 77%, т. пл. 182,5—183,5° (из сп.-петр. эф.). При дальнейшем гидрировании 0,1 моля II в р-ре 5 *г* NaOH в 125 *мл* воды со скелетным Ni при 50° образовался VI, выход 88%, т. пл. 70—71° (из петр. эф.). К р-ру 0,2 моля I в 200 *мл* спирта прибавлено 20 *мл* 37%-ной HCl и смесь гидрирована с Pd/C; после отделения катализатора добавлено 16 *г* $NaHCO_3$ и 26 *г* дибензоилсульфида и смесь кипятили 3 часа; получен III, выход 81%, т. пл. 187—188° (из водн. сп.). Аналогично VI из III синтезирован VII, выход 73%, т. пл. 58—59° (из петр. эф.); одновременно образовалось немного неисследованного в-ва, т. пл. 143—145°. Из 0,3 моля I в 125 *мл* спирта, 125 *мл* воды и 30 *мл* 37%-ной HCl в присутствии Pd/C гидрированием получен амин, который обработкой р-ром 63 *г* *n*-толуолсульфохлорида в 250 *мл* эфира (36 час., 20°) превращен в IV, выход 45%, т. пл. 178—181° (из сп.). Аналогично II и III IV дал VIII, выход 58%, т. пл. 175° (разл.; из сп.-петр. эф.). К р-ру 0,9 *г* хлоргидрата V в 4 *мл* воды прибавлено 0,4 *мл* конц. HCl и затем, при сильном охлаждении р-р 0,3 *г* $NaNO_2$ в 3 *мл* воды; получено 0,4 *г* IX, т. пл. 47—49° (из петр. эф.). К смеси 20 *мл* конц. HCl и 100 *мл* воды прибавлено 33,8 *г* VI и затем р-р 15 *г* $NaNO_2$ в 40 *мл* воды при т-ре $\leqslant 5°$; через 16 час. (0°) выделен X, выход 87%, т. пл. 105,5—107° (из бзл.); фенилгидразон, т. пл. 165—167° (из сп.); оксим, т. пл. 140—142° (из эф.-CH_3OH). Так-

же из VII получен XI, выход 50%, т. пл. 108—109° (из бзл.). А. Берлин

70846. Цианэтилирование аренсульфонамидов. Кретов А. Е., Ромазанович Н. П., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 1059—1062

Реакцией $CH_2=CHCN$ (I) и $ArSO_2NH_2$ (II) в присутствии NaOH (III) или катализатора Родионова (КР) получены $ArSO_2N(CH_2CH_2CN)_2$ (IV). В присутствии КР в р-ре пиридина сульфидин дает $4\text{-}NH_2C_6H_4SO_2N(C_5H_4N)CH_2CH_2CN$, выход 73%, т. пл. 165°, а $CH_3CONHC_6H_4SO_2NHCH_3$ образует $CH_3CONHC_6H_4SO_2N(CH_3)CH_2CH_2CN$, выход 75%, т. пл. 131—132°. $CH_3CONHC_6H_4SO_2N(CH_3)_2$ не цианэтилируется. Приводятся соображения о возможном механизме р-ции I с II. 5,2 *г* II, Ar = C_6H_5, в 20 *мл* диоксана нагревают при т-ре ~100° с 0,5 *г* III при постепенном прибавлении 5 *мл* I, нагревание продолжают 1,5—2 часа, оставляют на 24 часа, разбавляют водой, получают 66,2% IV, Ar = C_6H_5, т. пл. 92°. Аналогично получают IV (приводятся Ar, катализатор, выход в %, т. пл. в °С); $4\text{-}CH_3C_6H_4$ (IVa), III, 77,3, 104—105 [получается также $4\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NHCH_2CH_2CN$ (V), выход 15,7%, т. пл. 55—56°); $4\text{-}ClC_6H_4$, III, 70, 133; $4\text{-}NH_2C_6H_4$, III, 57,7 (в присутствии КР 66,9), 145; $4\text{-}NO_2C_6H_4$, III, 67,8, 150; $3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}ClC_6H_3$, III, 64,3, 160—162; α-нафтил, III, 65,1, 152; β-нафтил, III, 58,4, 210. При нагревании $4\text{-}CH_3C_6H_4SO_2NH_2$ и IVa в абс. спирте в присутствии III происходит диспропорционирование с образованием V. В. Скородумов

70847. 5-метил-3,4-бензофлуорен. Кин, Скофилд (5-Methyl-3:4-benzofluorene. Keene B. R. T., Schofield K.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1080—1084 (англ.)

Синтезированы 6,7,8,13-тетрагидро- (I) и 5-метил-6,7,8,13-тетрагидро- (II)-3-4-бензофлуореноны-6, восстановленные по Меервейну в 3,4-бензофлуорен, т. пл. 125—126° (из сп.), и 5-метил-3,4-бензофлуорен (III). Для получения I β-(нафтил-2)-пропионовая к-та циклизована HBr в 4,5-бензинданон-3 (IV), т. пл. 102—104°, превращенный кипячением с хлоргидратом морфолина (V) и CH_2O в спирте в 2-морфолинометил-4,5-бензинданон-3, т. пл. 127—128° (из сп.), йодметилат (ИМ) которого, т. пл. 137—140°, конденсирован с натрацетоуксусным эфиром в кипящем спирте (2 часа) в этиловый эфир 6,7,8,13-тетрагидро-6-кето-3,4-бензофлуоренкарбоновой-7 к-ты, т. пл. 171—173° (из этилацетата), декарбэтоксилированный кипячением 6—7 час. со смесью 2 н. HCl и CH_3COOH (1 : 1,5) в I, т. пл. 117—118° (из этилацетата); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 250—260° (разл.; из бзл.). Иначе I получен взаимодействием ИМ 4-пиперидинобутанона-2 с 2-формил-4,5-бензинданоном-3 (VI) в метанольном р-ре CH_3ONa (36 час., 20°) и циклизацией образующегося 2-(3-кетобутил)-4,5-бензинданона-3, т. пл. 64—65° (из водн. CH_3OH), кипящей смесью CH_3COOH, конц. HCl и воды (25 : 15 : 7) в атмосфере N_2. Аналогично из ИМ 1-диэтиламинопентанона-3 и VI синтезирован 2-(3-кетопентил)-4,5-бензинданон-3, т. пл. 54—55° (из водн. CH_3OH), циклизованный в II, т. пл. 147—148° (из CH_3OH). С целью применения описанного метода в синтезе нафтофлуоренов β-(фенантрил-3)-пропионовая к-та, т. пл. 155—156°, полученная гидрированием β-(фенантрил-3)-акриловой к-ты в диоксане над $Pd/SrCO_3$, превращена нагреванием с полифосфорной к-той при 95—100° в 3'-кето-3,4-циклопентенофенантрен, т. пл. 139—141° (из водн. CH_3COOH); оксим, т. пл. 222—223° (разл.; из ацетона-сп.), который при р-ции с CH_2O и V дает немного неидентифицированного в-ва, т. пл. 164—165° (из сп.). 0,2 *г* II и 1 *г* изопропилата Al в 15 *мл* *изо*-C_3H_7OH кипятят, удаляя образующийся ацетон, отгоняют р-ритель, остаток разлагают разб. HCl, продукт извлекают C_6H_6, нагревают в атмосфере N_2 с Pd/C (15 мин., 240°) и получают III, выход 0,05 *г*, т. пл. 85—86° (из сп.); пикрат, т. пл. 130—131° (из сп.). В смесь 7,4 *г* $HCOOC_2H_5$, 80 *мл* C_6H_6 и CH_3ONa (из 2,4 *г* Na) вносят 9,1 *г* IV в 80 *мл* C_6H_6, встряхивают 1 час при 20°, кипятят 1 час, смешивают с водой, подкисляют и извлекают разб. р-ром КОН VI, выход 7,58 *г*, т. пл. 170—172° (разл.; из этилацетата). Л. Щукина

70848. Некоторые производные дигидронафталина и установление их строения. Цзян Си-куй (Jiang Hsi-kwei), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 5, 351—360 (кит.; рез. англ.)

Синтезирован ряд производных 1,4-(I) и 1,2-дигидронафталина (II); строение 1,4-дигидронафталиндикарбоновой-1,4 к-ты (III) (т. пл. 210—225°) и родственных соединений подтверждается хим. превращениями и спектральными данными. Прежние представления о структуре III (Walker J. F., Scott N. D., J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 2442; 1938, 60, 951) являются неверными. Пиролиз (IV) приводит к небольшим кол-вам бенз-*п*-хинодиметана. Последовательным действием PCl_5 и CH_3OH или нагреванием с CH_3OH и к-той III превращают в диметиловый эфир III (V), выход ~80%, т. пл. 83,5—84°. Нагреванием при 200° или нагреванием при 50° со щелочами III изомеризуется в 1,2-дигидронафталиндикарбоновую-1,4 к-ту

$RCOOCH_2$ — CH_2OCOR IV

(VI), т. пл. 230—230,5°, которую аналогично III превращают в диметиловый эфир VI (VII), выход 95 и 93%, соответственно, т. кип. 133—134°/0,09 *мм*, $n^{22}D$ 1,5570; тот же VII получают действием CH_3ONa на V (выход 90%). Гидрированием V синтезируют метиловый эфир 1,2,3,4-тетрагидронафталиндикарбоновой-1,4 к-ты, выход 99%, т. пл. 35,5—37°. V восстановлением $LiAlH_4$ превращают в 1,4-ди-(оксиметил)-I (VIII), выход 90%, т. пл. 61—62°. Аналогично превращению V в VII из VIII получают 1,4-ди-(оксиметил)-II, переведенный в 1,4-ди-(стеарилоксиметил)-II, т. пл. 31—33°. Из VIII также получают IV (приводятся R, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): CH_3, 156—157, 8/0,08 ($n^{25}D$ 1,5298); C_6H_5, 84,5—86,5; $C_{17}H_{35}$, 55—56; C_6H_5NH, 153—155. В. Скородумов

70849. 1-фенилнафталины. Часть IV. Циклизация метилового полуэфира *цис*- и *транс*-γ-*п*-метоксифенил-γ-фенилитаконовой кислоты в соответствующие 1-фенилнафталины. Баддар, эль-Ассал, Багос (1-Phenylnaphthalenes. Part IV. The cyclisation of methyl hydrogen *cis*- and *trans*-γ-*o*-methoxyphenyl- and ethyl hydrogen *cis*- and *trans*-γ-*p*-methoxyphenyl-γ-phenylitaconate to the corresponding 1-phenylnaphthalenes. Baddar F. G., El-Assal Lanson S., Baghos Victorine B.), J. Chem. Soc., 1958, March, 896—994 (англ.)

β-Метиловые полуэфиры *цис*-(I) и *транс*-(II)-γ-*о*-метоксифенил-γ-фенилитаконовых к-т (III и IV к-ты) действием $(CH_3CO)_2O$ превращены соответственно в метиловые эфиры (МЭ) 8-метокси-1-фенил-(V) и 1-*о*-метоксифенил-(VI)-4-ацетокси-2-нафтойных к-т (VII 2-нафтойная к-та). β-Этиловые полуэфиры *п*-метоксиизомеров III (VIII) и IV (IX) (соответственно к-ты X и XI) при аналогичной обработке дают этиловые эфиры 4-ацетокси-6-метокси-1-фенил-VII (XII) и 4-ацетокси-1-*п*-метоксифенил-VII (XIII). Из V, VI, XII и XIII после щел. гидролиза, метилирования и последующей циклизации соответствующих к-т получают диметоксизамещенные 3,4-бензофлуореноны (XIV 3,4-бензофлуоренон). Для установления конфигурации III и IV их ангидриды (IIIa и IVa) подвергнуты действию $AlCl_3$. При этом из IIIa образовалась 3-*о*-мето-

ксифенилзамещенная (XV) 1-оксо-2-инденилуксусная к-та (XVI), из IVa получена 4-фенил-3-кумаринилуксусная к-та (XVII). Смесь ангидридов X и XI (Xa и XIa) при действии $AlCl_3$ дала 3-*n*-метоксифенил-XVI (XVIa) и 6-метокси-3-фенил-XVI (XVIб), строение которых доказано их превращением в диметоксизамещенные XIV. К р-ру *трет*-C_4H_9OK (из 2,2 *г* K и 50 *мл* *трет*-C_4H_9OH) прибавляют за 20 мин. 11 *г* $(CH_3OCOCH_2)_2$ и 5,7 *г* 2-$CH_3OC_6H_4COC_6H_5$ в 10 *мл* *трет*-C_4H_9OH, нагревают 55 мин., обрабатывают как обычно (см. РЖХим, 1957, 873), и из полученной смеси I и II (6,8 *г*) выделяют 1,2 *г* II, т. пл. 119—120° (из бзл.-петр. эф.). 6,5 *г* неочищ. смеси I и II циклизуют действием 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1,8 *г* CH_3COOH, как описано ранее (см. ссылку выше), отгоняют р-ритель и остающееся масло извлекают петр. эфиром. Растворимая фракция (A) (1 *г*) оказалась смесью V и VI, нерастворимая фракция (Б) (5 *г*) состоит преимущественно из VI. 3,7 *г* фракции Б гидролизуют спирт. KOH и получают 4-окси-1-*o*-метоксифенил-VII, т. пл. 243—244° (из CH_3COOH). 3 *г* последней метилируют 5 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в 20 *мл* ацетона в присутствии 5,2 *г* K_2CO_3; 3,2 *г* образовавшегося МЭ 4-метокси-1-*o*-метоксифенил-VII (XVIII к-та), т. пл. 119,5—120,5° (из бзл.-петр. эф.) гидролизуют спирт. KOH и получают XVIII, т. пл. 233—234° (из лед. CH_3COOH). Для доказательства строения 0,4 *г* XVIII нагревают с 0,5 *г* Cu-бронзы в 4 *мл* хинолина при т-ре бани 205—210° и получают 4-метокси-1-*o*-метоксифенилнафталин (XIX), т. пл. 89—90° (из петр. эф.). К р-ру 0,4 *г* XVIII в 20 *мл* $Cl_2CHCHCl_2$ прибавляют по каплям 0,25 *мл* $POCl_3$, нагревают 3 часа при 140—150°; выход 2,5-диметокси-XIV (XX) 0,3 *г* (неочищ.), т. пл. 167—168° (из бзл.-петр. эф.). Циклизацией XVIII (P_2O_5 в C_6H_6) получен XX и ангидрид XVIII, т. пл. 220—221° (из бзл). Фракцию А (см. выше) гидролизуют спирт. KOH и получают ~ 0,2 *г* 4-окси-1-*o*-метоксифенил-VII, т. пл. 243—244° (из бзл.); выделенную из бензольного маточного р-ра полутвердую массу метилируют $(CH_3)_2SO_4$, перегоняют, собирают фракцию 250—260°/2 *мм* и получают ~ 0,3 *г* МЭ 4,8-диметокси-1-фенил-VII, т. пл. 127—128° (из CH_3OH), который после гидролиза спирт. KOH дал 4,8-диметокси-1-фенил-VII (XXI), т. пл. 180—181° (из бзл.-петр. эф.). 6,8 *г* неочищ. смеси I и II гидролизуют спирт. KOH. Образовавшуюся смесь к-т растирают с эфиром и получают ~ 2,5 *г* IV, т. пл. 201—202° (из CH_3COOH). Из эфирного р-ра выделяют 1,8 *г* I, т. пл. 154—155° (из бзл.). IV получают также гидролизом чистого II. 3 *г* IV кипячением с 30 *мл* CH_3COCl (1 час) превращают в IVa, выход ~ 3 *г*, т. пл. 155—156° (из бзл.-петр. эф.), 2 *г* III аналогично дают ~ 1,8 *г* IIIa, т. пл. 157—158°. 1 *г* IVa кипятят 3 часа с 20 *мл* абс. CH_3OH и получают изомерный II α-метиловый полуэфир IV, т. пл. 140—141° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично при кипячении с абс. спиртом IVa дает α-этиловый полуэфир IV (XXII), т. пл. 132—133° (из бзл.-петр. эф.). При нагревании 0,4 *г* IVa с 4 *мл* $SnCl_4$ в 15 *мл* $Cl_2CHCHCl_2$ (130—140°, 3 часа), как и при действии $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$, образуется XVII (0,35 *г*), т. пл. 189—190° (из бзл.). XVII получают также из XXII кипячением его с $(CH_3CO)_2O$, лед. CH_3COOH и $ZnCl_2$, с последующим щел. гидролизом продукта р-ции и, кроме того, циклизацией IV смесью конц. H_2SO_4 и лед. CH_3COOH. Строение XVII подтверждено, в частности тем, что при кипячении с водн. р-ром NaOH и последующей обработке $(CH_3)_2SO_4$ она превращается в IV. 2 *г* XV [т. пл. 189—190° (из бзл.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 264—265° (из CH_3COOH)] кипятят 5 час. с 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,8 *г* CH_3COONa и получают 2-ацетокси-4'-метокси-XIV, т. пл. 180—181° (из CH_3COOH). Последний гидролизуют кипячением с 1 н. NaOH (2 часа) в 2-окси-4'-метокси-XIV, т. пл. 261—263° (из CH_3COOH), и действием $(CH_3)_2SO_4$ превращают в 2,4'-диметокси-XIV, т. пл. 148—149° (из бзл.-петр. эф.). То же соединение образуется при кипячении XXI с P_2O_5 в C_6H_6. 5,7 *г* 4-$CH_3OC_6H_4COC_6H_5$, 6,5 *г* $(C_2H_5OCOCH_2)_2$ и р-р *трет*-C_4H_9OK (из 1,1 *г* K и 25 *мл* *трет*-C_4H_9OH) кипятят 20 мин. в токе N_2, прибавляют еще 25 *мл* р-ра *трет*-C_4H_9OK, нагревают 20 мин. и получают некристаллизующуюся смесь VIII и IX, выход 90%. 8,5 *г* этой смеси кипятят 5 час. с 60 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *г* CH_3COONa, выделяют маслянистое в-во, растирают со спиртом и получают 3 *г* XII, т. пл. 125—126° (из сп.). Из спирт. фильтрата выделяют ~ 1,8 *г* XIII, т. пл. 87—88° (из бзл.-петр. эф.). Действием спирт. KOH XII превращают в 4-окси-1-*n*-метоксифенил-VII, выход колич., т. пл. 218,5—219,5° (из CH_3COOH), метилируют $(CH_3)_2SO_4$ и полученный МЭ 4-метокси-1-*n*-метоксифенил-VII (XXIII к-та), т. пл. 121—122° (из бзл.-петр. эф.), гидролизуют спирт. KOH, получают XXIII, т. пл. 204—205° (из CH_3COOH). Для доказательства строения 0,4 *г* XXIII декарбоксилируют, как указано для XVIII, и получают 0,35 *г* 4-метокси-1-*n*-метоксифенилнафталина (XXIV), т. пл. 104—105° (из бзл.-петр. эф.). Гидролиз 3,7 *г* XII спирт. KOH приводит к 4-окси-6-метокси-1-фенил-VII (XXV), выход ~ 3 *г*, т. пл. 214—215° (из водн. CH_3COOH); МЭ, т. пл. 216—217° (из бзл.). 3 *г* XXV метилируют $(CH_3)_2SO_4$ и получают 3,2 *г* МЭ 4,6-диметокси-1-фенил-VII (XXVI к-та), т. пл. 135,5—136,5° (из бзл.-петр. эф.), который гидролизом превращают в XXVI, выход ~ 3 *г*, т. пл. 233—234° (из CH_3COOH). 0,4 *г* XXVI декарбоксилируют, как указано для XVIII; выход 4,6-диметокси-1-фенилнафталина 0,35 *г*, т. пл. 101—102° (из петр. эф.). После гидролиза 8,5 *г* неочищ. смеси VIII и IX спирт. KOH выделено 0,8 *г* X или XI (конфигурация к-ты не установлена из-за недостатка в-ва), т. пл. 183—184° (из эф.). Из эфирного маточного р-ра выделено 7,5 *г* не поддающейся разделению смеси X и XI, т. пл. 145—149°, которая кипячением с 50 *мл* CH_3COCl превращена в смесь Xa и XIa. Из 7,4 *г* смеси Xa и XIa после обработки 4 *г* $AlCl_3$ в 60 *мл* $C_6H_5NO_2$ получают ~ 3 *г* XVIa, т. пл. 152—153 (из бзл.); ДНФГ, т. пл. 250—251° (из CH_3COOH); из бензольного маточного р-ра от XVIa выделяют ~0,5 *г* XVIб, т. пл. 175,5—176,5° (из бзл.); ДНФГ, т. пл. 263—264° (из диоксана). 3 *г* XVIa циклизуют действием смеси 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1 *г* CH_3COONa и получают 3,1 *г* 2-ацетокси-2'-метокси-XIV (XXVII), т. пл. 212—213° (из CH_3COOH), который щел. гидролизом превращают в 2-окси-2'-метокси-XIV, т. пл. 351—352° (из CH_3COOH), и затем действием $(CH_3)_2SO_4$ превращают в 2,2'-диметокси-XIV, т. пл. 175—176° (из бзл.). Последний образуется также при циклизации XXVI действием P_2O_5 в C_6H_6. Аналогично XXVII из 0,6 *г* XVIб получают 0,5 *г* 2-ацетокси-7-метокси-XIV, т. пл. 207—208° (из CH_3COOH), который гидролизуют в 2-окси-7-метокси-XIV, т. пл. > 350° (из CH_3COOH) и затем метилируют; выход 2,7-диметокси-XIV 0,5 *г*, т. пл. 184—185° (из бзл.). Это же соединение получается при циклизации XXIII действием P_2O_5 в C_6H_6. 5,3 *г* 4-$CH_3C_6H_4COC_6H_4CH_3$-4' конденсируют с 11 *г* $(CH_3OCOCH_2)_2$ в присутствии *трет*-C_4H_9OK и полученный β-метиловый полуэфир (XXVIII, XXIX к-та) гидролизуют спирт. KOH, выход XXIX 90%, т. пл. 169,5—170,5° (из водн. сп.); ангидрид XXIX, т. пл. 118,5—119,5° (из бзл.-петр. эф.). 4,9 *г* 2-$CH_3C_6H_4COC_6H_5$ конденсируют с 13 *г* $(C_2H_5OCOCH_2)_2$; выход маслянистого β-этилового полуэфира (XXX) 10%. Из XXX выделено ~ 0,3 *г* *цис*- или *транс*-изомера, т. пл. 115—116° (из бзл.-петр. эф.). К 5,3 *г* 1-метоксинафталина (XXXI) в 35 *мл* CH_3COOH приливают за 3 часа при т-ре ≤ 10° смесь 2,2 *мл* HNO_3 (*d* 1,42) и 10 *мл* 98%-ной CH_3COOH, оставляют на 12 час. при ~ 20° и выделяют ~4,3 *г*

4-нитро-XXXI, т. пл. 84—85° (из сп.). К эфирному р-ру 5 *г* последнего прибавляют 2,5 *г* влажной амальгамы Al и получают 1-метокси-4-нафтиламин в виде хлоргидрата (ХГ) (~ 4,6 *г*). 3,1 *г* этого ХГ превращают в 1-йод-4-метоксинафталин (**XXXII**), как описано ранее (см. Cohen и др., J. Chem. Soc., 1934, 653) или же 3,2 *г* **XXXI** обрабатывают 5 *г* J_2 в 30 *мл* CCl_4 в присутствии 2,2 *г* HgO и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$; т-ра кипения

$$RR'\overset{\gamma}{C} = \overset{\beta}{C}(COOR'')\overset{\alpha}{C}H_2\,COOH$$

I R = *o*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = C_6H_5, R″ = CH_3; **II** R = C_6H_5, R′ = *o*-$CH_3OC_6H_4$, R″ = CH_3; **VIII** R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = C_6H_5, R″ = C_2H_5; **IX** R = C_6H_5, R′ = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R″ = C_2H_5; **XXVIII** R = R′ = *n*-$CH_3C_6H_4$, R″ = CH_3; **XXX** R = C_6H_5, R′ = *o*-$CH_3C_6H_4$, R″ = C_2H_5

XXXII 180—200°/2 *мм*, т. пл. 54—55° (из петр. эф.), в-во неустойчиво при ~ 20°. Смесь 5,6 *г* **XXXII**, 5,8 *г* 3-J-4-$CH_3OC_6H_3COOCH_3$ и 7,8 *г* Cu-бронзы нагревают 5 час. при 265—270°, выделенный маслянистый продукт р-ции гидролизуют спирт. NaOH, отделяют ~ 1,2 *г* 4,4′-диметоксидинафтила, т. пл. 260—261° (из бзл.), подкисляют, полученные к-ты метилируют $(CH_3)_2SO_4$ и извлекают кипящим CH_3OH. Растворимую фракцию гидролизуют спирт. щелочью, продукт р-ции кипятят с лед. CH_3COOH и получают 2,2′-диметоксидифенилдикарбоновую-5,5′ к-ту, т. пл. > 350° (МЭ, т. пл. 169—170°) и из уксуснокислого маточного р-ра выделяют ~ 0,5 *г* 4-метокси-1-(2′-метокси-5′-карбоксифенил)-нафталина (**XXXIII**), т. пл. 276—277° (из CH_3OH). 5,6 *г* **XXXII** при конденсации с 5 *г* 5-Br-2-$CH_3OC_6H_3$-$COOCH_3$ в присутствии 7,5 *г* Cu-бронзы дают 4,4′-диметоксидифенилдикарбоновой-3,3′-к-ты, т. пл. 236—238°, и 4-метокси-1-(3′-карбокси-4′-метоксифенил)-нафталин (**XXXIV**). Последний для очистки действием CH_2N_2 превращают в МЭ, перегоняют и фракцию 250—260°/4 *мм* (~ 1 *г*) гидролизуют спирт. NaOH; выход **XXXIV** 0,5 *г*, т. пл. 173—174° (из CH_3OH). Декарбоксилирование **XXXIII** и **XXXIV** приводит соответственно к **XIX** и **XXIV**. Ч. III см. РЖХим, 1957, 874. Г. Браз

70850. Сульфирование ароматических соединений. II. Сульфирование β-нафтиламина. Ида, Окава (Iida Hirotada, Ohkawa Masaaki), Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govet Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1956, 51, № 8, 305—312 (японск.; рез. англ.)

Изучено моно- и дисульфирование β-нафтиламина в различных условиях. Состав продукта р-ции определялся по ИК-спектрам. При использовании 100%-ной H_2SO_4 и т-ре р-ции от 30 до 85° с общим выходом 88—98% образуется смесь 2-нафтиламиносульфоновой-5 (I) и 2-нафтиламиносульфоновой-8 (II)) к-т, состава примерно 40% I и 60% II, соотношение **I** : **II** не зависит от времени р-ции (60—480 мин.), выход II слегка (на 4%) увеличивается при изменении т-ры сульфирования от 30 до 80°. При проведении р-ции при 100°, помимо I и II, побочно образуются (общее содержание в смеси 2—7%) 2-нафтиламиносульфоновая-6 (III) и 2-нафтиламиносульфоновая-7 (IV) к-ты, выход III + IV возрастает с увеличением т-ры и времени нагревания (при 160° за 30 мин. получено 22,4% III + IV; за 345 мин. 70,8% **III** + **IV**, в последнем случае II не образуется вовсе, а выход I составляет 29,2%). III и IV образуются за счет изомеризации I и II, что подтверждено нагреванием чистых образцов I или II в присутствии 100%-ной H_2SO_4 при 120° (за 900 мин. II превратилась на 43,1% в смесь **III** + **IV** и на 30,2% в I). Опыты по взаимному превращению I и II показали, что I более устойчива к изомеризации, чем II. В присутствии конц. HCl изомеризация I и II не наблюдается. Дисульфирование β-нафтиламина посредством 20—50%-ного олеума независимо от условий (т-ра от 20 до 120°, время р-ции от 100 до 900 мин.) приводит с выходом 78—87% смеси 2-нафтиламинодисульфоновой-5,7 (V) и 2-нафтиламинодисульфоновой-6,8 (VI) к-т, состава примерно 40% V и 60% **VI**. Отношение **V** : **VI** определяется стадией моносульфирования: сульфирование чистой **II** дало с выходом 90% лишь VI, а сульфирование чистых **I** и **IV** дало V, выход 57 и 70% соответственно. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 52330.

Л. Яновская

70851. О строении *o,o′*-оксилированных шиффовых оснований (азометиновая-оксазиновая таутомерия). Дикмен, Тюзюн (Über die Konstitution der *o,o′*-hydroxylierten Schiffschen Basen (Azomethin-Oxazintautomerie). Dikmen Cemil, Tüzün Celâl), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 605—609 (нем.)

Для *o,o′*-диоксилированных шиффовых оснований принята как азометиновая, так и нафтоксазиновая структура. Показано, что представитель этого класса салицилальдегид-[2-оксинафтил-(1)-метилимид] (I) при метилировании $(CH_3)_2SO_4$ образует диметоксипроизводное, а с CH_2N_2 дает монометоксисоединение. Допускают, что в последнем случае протон одной из фенольной OH-группы образует водородную мостиковую связь с атомом N азометиновой группы и поэтому не вступает в р-цию с CH_2N_2. Продукты метилирования I $(CH_3)_2SO_4$ и CH_2N_2 были исключительно производными азометиновой структуры. 2,8 *г* **I** растворяют в 30 *мл* 2 н. NaOH при 40°, прибавляют 2,5 *г* $(CH_3)_2SO_4$ 5 мин., затем еще 2 раза по 2,5 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и под конец 10 *мл* 2 н. NaOH, нагревают (~ 100°, 15 мин.) и получают *o*-метоксибензальдегид-[2-метоксинафтил-(1)-метилимид] (II), выход 32%, т. пл. 89° (из сп.). В р-р 2,2 *г* хлоргидрата 2-метоксинафтил-(1)-метиламина (III) и 1,3 *г* 2-метоксибензальдегида в 50 *мл* спирта прибавляют при 40—45° 10 *мл* теплого спирт. 1 н. NaOH и из фильтрата получают II, выход 83%. Р-р 2,8 *г* **I** в 50 *мл* диоксана смешивают с 50 *мл* 3%-ного эфирного р-ра CH_2N_2, нагревают (35—40°, 5 час.), отгоняют эфир и диоксан в вакууме, получают салицилальдегид-[2-метоксинафтил-(1)-метилимид] (IV), выход 85%, т. пл. 95° (из сп.). 1 *г* **IV** в 40 *мл* спирта смешивают с 1 *мл* конц. HCl и 1 *мл* воды, кипятят 40 мин., отгоняют спирт, смешивают с водой, экстрагируют эфиром салициловый альдегид (**V**) и после упаривания водн. р-ра получают **III**, т. пл. 235° (разл.; из CH_3OH-ацетона). Из **V**, **III** в спирте и 2 н. NaOH получают также **IV**, выход 69%. В р-р 2,8 *г* I в 30 *мл* абс. ацетона пропускают 5 час. кетен (40—50 пузырьков в 1 мин.), отгоняют ацетон, выделяют *o*-ацетоксибензальдегид-[2-ацетоксинафтил-(1) - метилимид], выход 55%, т. пл. 184—185° (из сп.-воды (1 : 2)).

Ю. Розанова

70852. Арилирование по Мейервейну антрацена, 9-фенилантрацена и 9-антройной кислоты. Дикерман, Леви, Шварц (Meerwein arylation of anthracene, 9-phenylanthracene and 9-anthroic acid. Dickerman S. C., Levy L. B., Schwartz A. W.), Chemistry and Industry, 1958, № 12, 360 (англ.)

Найдено, что антрацен (I), 9-фенил-**I** (**II**) и 9-антройная к-та (III) при действии $RC_6H_4N_2Cl$ (**IV**), где R = *n*-NO_2, *n*-Cl, *n*-CH_3O и H, арилируются соответственно в 9-моно- и 9,10-диарил-**I**, в 10-арил-**II** (**V**) и в 10-арил-III (VI) (ср. РЖХим, 1953, 336; 1955, 21211). Приведены арил в продуктах арилирования I и выход в %: 9-C_6H_5, —; 9,10-$(C_6H_5)_2$, —; 9-*n*-ClC_6H_4, 7; 9-*n*-$CH_3OC_6H_4$ (т. пл. 168—170°), 10; 9,10-(*n*-$CH_3O)_2C_6H_3$, 9; 9,10-(*n*-$ClC_6H_4)_2$, 37; 9-*n*-$NO_2C_6H_4$ (**VII**) (т. пл. 234—235°), 16; 9,10-(*n*-$NO_2C_6H_4)_2$, > 10; 9-*n*-ClC_6H_4-10-*n*-

$NO_2C_6H_4$ (**VII**) [(т. пл. 360° (разл.)], 26. Строение первых пяти соединений доказано по т-ре плавления смешанной пробы и сравнением УФ-спектров с образцами, полученными встречным синтезом. Строение последних двух соединений установлено ранее (см. ссылки выше). Приведены арил в **IV** и выход в %: C_6H_5, 18; *n*-$NO_2C_6H_4$ (т. пл. 295—296°; получен с 3 *экв* **II**), 54; приведены арил в **V** и выход в %: *n*-ClC_6H_4 [т. пл. 302° (разл.)], 8; *n*-$NO_2C_6H_4$ (**Va**) [т. пл. 303° (разл.)], 29. Декарбоксилированием **Va** получен **VI**. Предположение, что р-ция идет с образованием промежуточного соединения типа трифенилметильного радикала, согласуется с выходами полученных соединений. Водн. р-р 0,05 моля **II** добавляют к ацетоновому р-ру 0,01 **I** (или **II**, или **III**) и 0,015 моля $CuCl_2$ (общий объем р-ра должен быть ~500 *мл* 80%-ного водн. ацетона). В случае **I** р-р обрабатывают добавочно 0,05 моля **II**. 9,10-диарил-**I** обычно кристаллизуются из смеси после 1-го или 2-го добавления **II**; 9-арил-**I** и 9,10-дифенил-**I** выделяют хроматографированием. **VII** синтезирован в две стадии действием на **I** солей **IV**, R = *n*-NO_2 и *n*-Cl. Г. Крюкова

70853. Избирательное восстановление кальцийгексаммином. Часть I. Ароматические углеводороды. Бур, Дёйнкер (Selective reduction by calcium hexammine. Part I. Aromatic hydrocarbons. Boer H., Duinker P. M.), Recueil trav. chim., 1958, **77**, № 4, 346—359 (англ.)

При восстановлении $Ca(NH_3)_6$ (**I**) полициклич. ароматич. соединения (ПС) превращаются в в-ва, содержащие одно бензольное ядро, а алкилбензолы (АБ) — в замещ. циклогексадиены (ЦГД) и циклогексены (ЦГ). Схема р-ции: $Ca(NH_3)_6 + >C{=}C< \rightarrow Ca(NH_2)_2 + 4NH_3 + >CHCH<$. Восстановительное действие **I** объясняется его частичной ионизацией; один или более электронов присоединяется к двойной связи, после чего происходит присоединение протонов. Последние являются продуктами р-ции между Ca^{2+} и NH_3. Восстановление посредством **I** протекает, вероятно, лишь при наличии системы сопряженных двойных связей; превращение 1,4-дигидронафталина (**II**) в тетралин (**III**) объясняется предварительной изомеризацией **II** в 1,2-дигидронафталин под влиянием сильнощелочной среды. Показано, что промежуточными продуктами восстановления фенантрена (**IV**) являются 9,10-дигидрофенантрен (**V**) и 1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (**VI**); **V** при действии **I** колич. превращается в *асимм*-октагидрофенантрен (**VIIa**), а **VI** дает 12% **VIIa** и 88% *симм*-октагидрофенантрена (**VIIб**). $Ba(NH_3)_6$ и $Sr(NH_3)_6$ по своему восстановительному действию аналогичны **I**; амальгамированный Mg в жидком NH_3 (**VIII**) при т-ре ~20° количественно восстанавливает антрацен (**IX**) в 9,10-дигидроантрацен (**X**); неамальгамированный Mg не реагирует с **IV** и NH_3; Na + NH_3 не действуют на C_6H_6 при т-ре ~ 20°. К р-ру ароматич. соединения (АС), содержащему ~ 0,03 моля АС в 100 *мл* эфира, приливают при перемешивании р-р Ca в **VIII**, перемешивают 1 час, через 23 часа фильтруют, отгоняют эфир и определяют продукты при помощи хроматографии, УФ-спектроскопии, измерения показателя преломления, гидрирования или озонирования (в случае олефиновых двойных связей). Перечисляются АБ, кол-во непрореагировавшего АБ и выходы ЦГД и ЦГ в вес.%: C_6H_6, —, —, 100; толуол, 10, 32, 58; этилбензол, 19, 21, 60; *о*-ксилол, 68, 17, 15; *м*-ксилол, 30, 35, 35; *n*-ксилол, 42, 40, 18; 1,2,4-триметилбензол, 86, 14 (ЦГД + ЦГ); 1,3,5-триметилбензол, 72, 28 (ЦГД + ЦГ); 1,2,4,5-тетраметилбензол, 94, 6 (ЦГД + ЦГ); гексаметилбензол, 100, —, —. Следующие ПС при восстановлении полностью вступают в р-цию [перечисляются ПС, кол-ва моноароматич. соединений (МА) и неароматич. циклоалкенов (ЦА) в вес. %]: дифенил (**XI**), 55, 45; дифенилметан (**XII**), 56, 44; нафталин (**XIII**), 40, 60; **IX**, —, 100; **IV**, 42, 58; 1-метил-7-изопропилфенантрен, 85, 15; трифенилен, 63 (почти чистый 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-додекагидротрифенилен, т. пл. 208—215°), 37. В суспензию Ca в эфире пропускают при т-ре ~ 0° NH_3 (газ); за 1 час 20 *г* Ca превращаются в **I**. К полученной суспензии **I** постепенно прибавляют АС; кол-во Ca берется из расчета превращения ПС в МА + 50% избытка. Перечисляются ПС, кол-во непрореагировавшего ПС и выходы МА и ЦА в вес. %: **XI**, 0,4, 99 (21% фенилциклогексена + 79% фенилциклогексана), —; **XII**, 84, 16 (фенилциклогексадиенилметан), —; 1,2-дифенилэтан 95, 5 (1-фенил-2-циклогексенилэтан), —; **XIII**, —, 94 (тетралин), 6 (в основном $C_{10}H_{16}$); аценафтен, следы, 100 (тетрагидроаценафтен), —, 2,3,6-триметилнафталин, 1, 99 (8% триметилтетралина + 92% 1,4-дигидротриметилнафталина), —; **IX**, 0,7, не определено (**X** + гексагидроантрацен), не определено; **IV**, следы, 100 (7% гексагидрофенантрена и 93% **VII**), —. В этих же условиях инден образует 54% индана и 15,5% ЦА; стирол дает 94% этилбензола и 2% ЦА. При действии **I** на индан 90% индана остается неизмененным, а **III** превращается лишь на 5% в ЦА. В суспензию 80 *г* Ca в 1 *л* эфира пропускают при т-ре ~ 0° NH_3 (газ) со скоростью 60 *л/час*, прибавляют 156 *г* C_6H_6, перемешивают 1,5 часа при т-ре ~ 20°, охлаждают до т-ры примерно —10°, подкисляют и выделяют 142 *г* неочищ. циклогексадиена-1,4 (**XIV**), который превращают в тетрабромид, т. пл. 176—181°, и разложением последнего получают **XIV**, выход 30%, т. кип. 88,7—89,1°/774 *мм*, $n^{20}D$ 1,4722. В суспензию 60 *г* Ca в р-ре 60 *г* **IV** в 1 *л* эфира пропускают 4 часа при т-ре ~ 0° NH_3 со скоростью 30 *л/час*, фильтруют, осадок осторожно вносят в воду, подкисляют, обрабатывают эфиром, эфирный р-р прибавляют к фильтрату и отгоняют эфир; из трех опытов получают 185 *г* **VII**, содержащего 9% алкенов; после гидрирования алифатич. двойных связей выделяют **VII** с выходом 176 *г*, $n^{25}D$ 1,5575, и на основании показателя преломления и кривой разгонки определяют, что смесь содержит 55% **VIIa** и 45% **VIIб**. В аналогичных условиях восстанавливают 1-метил (**XV**)-, 2-метил (**XVI**)- и 2,3-диметил (**XVII**)-нафталин; из **XV** и **XVI** получают только алкилтетралины, состав которых определяют на основании ИК-спектров. Продукт восстановления **XV** содержит 97% 5-метил-1,2,3,4-тетрагидронафталина и 3% 4-метил-1,2,3,4-тетрагидронафталина; **XVI** дает 64% 6-метил-1,2,3,4-тетрагидронафталина и 36% 2-метил-1,2,3,4-тетрагидронафталина. Смесь продуктов восстановления **XVII** содержит 14% алифатич. двойных связей; после гидрирования получают алкилтетралины, состоящие (по данным УФ-спектрометрии и газо-жидкостной хроматографии) из 80% 6,7-диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталина и 2,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталина. П. Аронович

70854. Синтез дикарбоновых кислот, аминокислот и диаминов из фурфурола. Кретьен (Synthèses de diacides, d'aminoacides et d'une diamine à partir du furfural. Chrétien Roland), Ann. chimie, 1957, 2, № 9—10, 682—729 (франц.)

При изучении превращений этилового эфира тетрагидропирослизевой к-ты (**I**), тетрагидрофурана (**II**) и тетрагидропирана (**III**) осуществлены следующие синтезы: 1) **I** → $Cl(CH_2)_3CH(OCOCH_3)COOC_2H_5$ (**IV**) → $Cl(CH_2)_3CHOHCOOCH_3$ (**V**) → $Cl(CH_2)_3CHClCOOCH_3$ (**VI**) → $Cl(CH_2)_4COOCH_3$ (**VII**) → $CN(CH_2)_4COOCH_3$ (**VIII**) → $H_2N(CH_2)_5COOH$ (**IX**); 2) **IV** → $J(CH_2)_3CH(OCOCH_3)COOC_2H_5$ (**X**) → $CN(CH_2)_3CH(OCOCH_3)COOC_2H_5$ (**XI**) → $HOOC(CH_2)_3CHBrCOOH$ (**XII**); 3) **II** → $Cl(CH_2)_4OCOCH_3$ (**XIII**) → $CN(CH_2)_4OCOCH_3$ (**XIV**) → $Br(CH_2)_4COOH$ (**XV**) → $Br(CH_2)_4COOC_2H_5$ (**XVI**) → $CN(CH_2)_4$-

$COOC_2H_5$ (**XVII**) → **IX**; 4) **III** → $Br(CH_2)_5Br$ (**XVIII**) → → $CN(CH_2)_5CN$ (**XIX**) → $H_2N(CH_2)_7NH_2$ (**XX**); 5) **III** → → $Cl(CH_2)_5Cl$ (**XXI**) → $Cl(CH_2)_5CN$ (**XXII**) 6) **III** → → $Cl(CH_2)_5OCOCH_3$ (**XXIII**) → $CN(CH_2)_5OCOCH_3$ (**XXIV**) → → $Br(CH_2)_5COOH$ (**XXV**) → **IX**; 7) **XXV** → $Br(CH_2)_5$-$COOC_2H_5$ (**XXVI**) → $CN(CH_2)_5COOC_2H_5$ (**XXVII**) → → $H_2N(CH_2)_6COOC_2H_5$ (**XXVIII**). При окислении фурфурола O_2 воздуха в присутствии Ag_2O (Andrisano, Boll. sci. facolta chim. ind. Bologna, 1949, 7, 66) получают пирослизевую к-ту (**XXIX**), выход 91,5%, т. пл. 129—130° (из CCl_4). Кипячением (6 час.) 224 *г* **XXIX** с 1 *л* спирта и 30 *г* конц. H_2SO_4 получают этиловый эфир **XXIX** (выход 88,5%, т. кип. 83°/10 *мм*, т. пл. 32—33°), который каталитич. гидрированием над скелетным Ni (100°, 100—140 *ат*) превращают в **I**, выход 97%, т. кип. 81°/12 *мм*, $n^{15}D$ 1,439. При взаимодействии 72 *г* **I** с 500 *г* анизола в присутствии 160 *г* $AlCl_3$ (65—80°, 20 час.) получены два в-ва неустановленного строения (т. пл. 54° и 198—200°). Дегидрирование **I** над фосфатом Al при 350° приводит к образованию 2,3-дигидрофурана (выход 22%, т. кип. 54—55°, $n^{15}D$ 1,422) и формилциклопропана, т. кип. 98—99°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 172—175° (из этилацетата). Смесь 72 *г* **I**, 51 *г* CH_3COCl и 0,1 *г* $ZnCl_2$ кипятят 4 часа; получают **IV**, выход 93%, т. кип. 140°/12 *мм*, $n^{15}D$ 1,4435. Аналогично из **II** и **III** получают соответственно **XIII**, выход 90%, т. кип. 86—88°/15 *мм*, $n^{22}D$ 1,433, d_4^{22} 1,081; **XXIII**, выход 93%, т. кип. 100°/12 *мм*, 1,435, и (при р-ции с CH_3COBr) 1-ацетокси-5-бромпентан (**XXX**), выход 82,5%, $n^{21}D$ 1,464, d_{21}^{21} 1,255. Смесь 97 *г* **IV** и 112 *г* 1,5%-ного р-ра HCl (газ) в CH_3OH кипятят 4 часа с одновременной отгонкой образующегося в процессе р-ции CH_3COOCH_3 (т-ра в парах ~55°); получают **V**. К смеси 77 *г* неочищ. **V** и 60 *г* безводн. пиридина прибавляют при ~ 0° 50 *г* $SOCl_2$, нагревают при ~100° до прекращения газообразования, разбавляют водой и извлекают эфиром **VI**, выход 81%, т. кип. 116°/12 *мм*, $n^{15}D$ 1,4595. При кипячении (2 часа) 18,5 *г* **VI** с 35 *г* NaJ в 230 *мл* ацетона получают метиловый эфир 2,5-дийодвалериановой к-ты, который действием Zn в спирте превращают в $C_4H_9COOCH_3$. К кипящей смеси 18,5 *г* **VI**, 15 *мл* воды и 50 *мл* CH_3COOH прибавляют за 2 часа 15 *г* Zn-пыли; получают **VII**, выход 90%, т. кип. 92°/16 *мм*, 1,4365. Смесь 10,5 *г* **VII**, 6,5 *г* KCN и 50 *мл* 80%-ного спирта кипятят 15 час.; получают **VIII**, выход 85%, т. кип. 119—120°/9 *мм*, $n^{15}D$ 1,4315. Смесь **IV** и 15%-ного р-ра NaJ в ацетоне кипятят 3 часа, упаривают до 1/3 объема, разбавляют водой и извлекают эфиром **X**, выход 90%, т. кип. 135°/5 *мм*, $n^{16}D$ 1,485. Смесь 14 *г* неочищ. **X** и 8 *г* CuCN нагревают 1 час при ~ 200°, перегоняют в вакууме, дистиллят промывают водой и извлекают C_6H_6 **XI**, выход 63%, т. кип. 128—131°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,470. Смесь 6 *г* **XI** и 40 *мл* 62%-ной HBr кипятят 3 часа, разбавляют водой и извлекают эфиром **XII**, выход 80%, т. пл. 126°. Аналогично из **III** и **XXIV** получают соответственно **XVIII**, выход 88%, т. кип. 95°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,512, и **XXV**, выход 81%, т. кип. 115—118°/0,3 *мм*, т. пл. 32—33°. Смесь 75,5 *г* **XIII**, 30 *г* NaCN, 4 *г* NaJ, 400 *мл* $CH_3COC_2H_5$ и 10 *мл* воды кипятят 48 час., отделяют осадок, упаривают, разбавляют водой и извлекают C_6H_6 **XIV**, выход 90%, т. кип. 133°/15 *мм*. Аналогично из **XVI**, **XXIII** и **XXVI** получают соответственно **XVII**, выход 90%, т. кип. 135°/15 *мм*; **XXIV**, выход 84%, т. кип. 142°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,435, d_{20}^{20} 1,0184, и **XXVII**, выход 92%, т. кип. 143°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,434, d_{20}^{20} 0,974. **XXIV** получают также кипячением (7 час.) смеси 104,5 *г* **XXX**, 30 *г* NaCN, 400 *мл* $HCON(CH_3)_2$ и 10 *мл* воды, выход 83%. Смесь 63 *г* **XIV** и 150 *мл* конц. HBr кипятят 3 часа и разбавляют водой; получают **XV**, выход 80%, т. кип. 125—131°/6 *мм*, т. пл. 39—40° (из петр. эф.). Смесь 65 *г* **XV**, 150 *мл* абс. спирта и 3 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 8 час., упаривают и разбавляют водой; получают **XVI**, выход 89%, т. кип. 108—109°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,474. Смесь 31 *г* **XVII** и 150 *мл* насыщ. при 0° спирт. р-ром NH_3 гидрируют (130°, 130 *ат*) над 15 *г* скелетного Ni, фильтрат упаривают, остаток в 150 *мл* воды и 45 *мл* конц. HCl кипятят 1 час, упаривают, остаток растворяют в 1 *л* воды и хроматографируют на амберлите IR-4B; получают **IX**, выход 32%. Аналогично получают **IX** из **VIII**. Смесь 115 *г* **XVIII**, 59 *г* NaCN, 4 *г* NaJ, 250 *мл* спирта и 50 *мл* воды кипятят 8—9 час., упаривают разбавляют водой и извлекают C_6H_6 **XIX**, выход 95%, т. кип. 122°/0,1 *мм*, $n^{18}D$ 1,477. Смесь 61 *г* **XIX**, 30 *мл* спирта и 80 *мл* жидкого NH_3 гидрируют 4—5 час. над 6 *г* скелетного Ni при 130—150° и начальном давлении ~ 100 *ат*; получают **XX**, выход 85%, т. кип. 104—105°/12 *мм*, т. пл. 28—29°. При пропускании смеси газообразного сухого HCl и паров **III** (в соотношении 5 : 1) над нагретым до 280° гранулированным углем, содержащим 20% фосфата Al и 30% H_3PO_4, получают **XXI**, выход 50%, т. кип. 76°/20 *мм*. Смесь 28,5 *г* **XXI**, 15,6 *г* KCN, 1,35 *г* KJ, 32 *мл* воды и 130 *мл* спирта кипятят 19 час., упаривают, разбавляют водой и извлекают C_6H_6 **XXII**, выход 45%, т. кип. 95—97°/5 *мм*. Смесь 13,5 *г* **XXV** и 500 *мл* насыщ. при 0° NH_4OH выдерживают 4 дня при 54°, упаривают до 180 *мл*, фильтруют, упаривают в вакууме до 10—15 *мл* и прибавляют 30 *мл* CH_3OH и ~ 50 *мл* эфира; получают **IX**, выход 88%. Р-р 39 *г* **XXV** в 100 *мл* спирта подщелачивают (фенолфталеин) р-ром 8,5 *г* NaOH в 50 *мл* воды, прибавляют 12 *г* NaCN и 1 *г* NaJ, подкисляют конц. HCl и извлекают эфиром 6-цианкапроновую к-ту, выход 75%, т. кип. 158°/0,5 *мм*. Смесь 154 *г* **XXV**, 400 *мл* абс. спирта и 10 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 8 час.; получают **XXVI**, выход 90%, т. кип. 120—123°/12 *мм*, $n^{19}D$ 1,457, d_{19}^{19} 1,241. Р-р 20 *г* **XXVII** в 50 *мл* насыщ. при 0° спирт. р-ра NH_3 гидрируют (150°, 150 *ат*) 3 часа над 12 *г* скелетного Ni, получают **XXVIII**, выход 55%, т. кип. 122°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,441, d_{20}^{20} 0,9353; анилид N-бензоил-**XXVIII**, т. пл. 155° (из сп.). А. Травин

70855. Синтез замещенных ароилбензофуранов. Часть I. Сен, Саксена (Synthesis of substituted aroylbenofurans. Part I. Sen A. B., Saxena M. S.), J. Indian Chem. Soc., 1958, **35**, № 2, 136—138 (англ.)

Для изучения терапевтич. свойств синтезированы замещ. бензофураны (**I**). 1 моль 2-ClC_6H_4OH или 2,4-$Cl_2C_6H_3OH$ смешивают с 50 *мл* р-ра 1,5 моля NaOH, прибавляют 600 *г* льда, при охлаждении быстро приливают 1,25 моля уксусного, пропионового или масляного ангидрида и взбалтывают несколько секунд. Затем прибавляют 20 *мл* 10%-ного NaOH и вновь взбалтывают. Выход эфиров фенолов > 90%. К 32,7 *г* неочищ. 2-$ClC_6H_4OCOCH_3$ прибавляют 30 *г* безводн. $AlCl_3$, нагревают (110°, 2 часа) и разлагают разб. HCl; выход 2-HO-3-$ClC_6H_4COCH_3$ 40%, т. пл. 84° (из сп.); семикарбазон (СК), т. пл. 196°. Аналогично получают 2-HO-3-$ClC_6H_3COC_2H_5$, выход 35%, т. пл. 72° (из водн. сп.); СК, т. пл. 130°, и 2-HO-3-$ClC_6H_3COC_3H_7$ (продолжительность нагревания 2—4 часа), выход 36,5%, т. пл. 118° (из сп.); СК, т. пл. 142°. Для получения **I** 1 моль *о*-оксикетона прибавляют к 1,25 моля спирт. KOH и кипятят 2,5—4 часа с 1 молем $C_6H_5COCH_2Br$. Р-ритель удаляют, прибавляют воду и осадок кристаллизуют из спирта, в некоторых случаях из CH_3COOH. Синтезированы **I** (указаны заместители, их т. пл. в °C и т. пл. в °C оксима): 3-CH_3-5,7-Cl_2-2-C_6H_5CO, 140, 198; 3-CH_3-5,7-Cl_2-2-*n*-ClC_6H_4CO, 218, 195; 3-C_2H_5-5,7-Cl_2-2-C_6H_5CO, 90, 137; 3-C_2H_5-5,7-Cl_2-2-*n*-ClC_6H_4CO, 135, 162; 3-C_3H_7-5,7-Cl_2-2-C_6H_5CO, 93, 130; 3-C_3H_7-5,7-Cl_2-2-*n*-ClC_6H_4CO, 135, 160; 3-CH_3-7-Cl-2-C_6H_5CO, 110, 157; 3-CH_3-7-Cl-2-*n*-ClC_6H_4CO, 140, — (СК, т. пл. 190°); 3-C_2H_5-7-Cl-2-C_6H_5CO, 80, 134;

$3\text{-}C_2H_5\text{-}7\text{-}Cl\text{-}2\text{-}$*п*$\text{-}ClC_6H_4CO$, 114, 147; $3\text{-}C_3H_7\text{-}7\text{-}Cl\text{-}2\text{-}C_6H_5CO$, 82, 145; $3\text{-}C_3H_7\text{-}7\text{-}Cl\text{-}2\text{-}$*п*$\text{-}ClC_6H_4CO$, 130, 151. Г. Браз

70856. **Синтез производных ксантена, обладающих антиспазматической активностью. I. Синтез и антиспазматическое действие алкаминовых эфиров 9-ксантенилуксусной кислоты. Мацуно, Окабаяси** (Matsuno Toshio, Okabayashi Ichizo), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 10, 1145—1148 (японск.; рез. англ.)

23 *г* 9-ксантенола нагревают с 15 *г* малоновой к-ты в 45 *мл* пиридина при 70° 3 часа, затем при 100° 2 часа, выливают в 5%-ную HCl, получают 9-ксантенилуксусную к-ту (I), выход 75%, т. пл. 155—156° (из 50%-ного сп.). 3 *г* 9-ксантенилацетонитрила кипятят 5 час. с 60 *мл* 40%-ной H_2SO_4, получают **I**, выход 80%. **I** превращена обычным способом ($SOCl_2$) в хлорангидрид, из него получен ряд алкаминовых эфиров (даны алкаминовый эфир **I**, т. пл. в °C хлоргидрата): 2-диметиламиноэтиловый, 148—149, пикрат, 133—134; 2-диэтиламиноэтиловый, 146—147, пикрат, 94—95; 2-диизопропиламиноэтиловый, 170—171 (моногидрат); 2-дициклогексиламиноэтиловый, 176—177 (полугидрат); 2-пиперидиноэтиловый, 158—160; 2-морфолиноэтиловый, пикрат, 70—72; 2-диметиламиноизопропиловый, 168—170 (гидрат), пикрат, 65—67. Из 2-ксантенциануксусной к-ты (II) получен 2-диэтиламиноэтиловый эфир **II**; пикрат, т. пл. 128—129° (из разб. сп.). Из хлорангидрида I обработкой 20%-ным NH_4OH приготовлен 9-ксантениламид, выход 80%, т. пл. 189—190° (из сп.); из 2,7-динитро-9-ксантенола кипячением 4 часа с $(CH_3CO)_2O$ получен 2,7-динитро-9-ацетоксиксантен; полугидрат, т. пл. 142° (из сп.), кипячение ацетата с 10%-ной HCl дает исходный продукт. Полученные алкаминовые эфиры испытаны на антихолинергич. активность; в сравнении с сульфатом атропина и метантелином (III) все эфиры значительно менее активны и более токсичны, наиболее активным среди эфиров является 2-дициклогексиламиноэтиловый эфир. По сравнению с хлоргидратом дифенилгидрамина все эфиры имеют значительно меньшую антигистаминную активность, при сравнении с **III** 2-диметиламиноэтиловый и 2-диизопропиламиноэтиловый эфиры в конц-ии $5 \cdot 10^{-6}$ более активны. Все эфиры более активны против действия $BaCl_2$, чем **III**, и обладают меньшим или равным действием по сравнению с хлоргидратом папаверина. Л. Яновская

70857. **Опыты по синтезу цианомаклурина и родственных соединений. Часть II. Десай, Рай** (Experiments on the synthesis of cyanomaclurin and related substances. Part II. Desai R. B., Ray J. N.), J. Indian Chem. Soc., 1958, **35**, № 2, 83—87 (англ.)

Предприняты попытки синтезировать цианомаклурин (I) и родственные соединения, отвечающие по своему строению ф-ле, предложенной ранее (Appel, Robinson, J. Chem. Soc., 1935, 752). Для этой цели замещ. бензофуранохромены (II) предполагалось превратить в эпоксипроизводные (III), затем путем каталитич. гидрирования разомкнуть окисное кольцо и получить соответствующие полуацетали. Однако различные попытки получить из II (R = R′ = H) (**IIa**) окись III (R = = R′ = H) не удались. 1 *г* 6-метоксикумаранона (IV) и 0,8 *г* $o\text{-}HOC_6H_4CHO$ растворяют в 10 *мл* горячего спирта, прибавляют по каплям 1 *мл* пиперидина и оставляют на ~12 час. при т-ре ~ 20°. Выход 2-(2-оксибензилиден)-IV (V) 95%, т. пл. 258—259° (разл.; из CH_3COOH); ацетильное производное, т. пл. 163—165° (из сп. или этилацетата). 1 *г* **V** гидрируют в ~ 300 *мл* спирта над Pd/C (из 1 *мл* 1%-ного р-ра $PdCl_2$) и получают **2-(2-оксибензил)-IV (VI), выход 60%, т. пл. 145°** (из CH_3OH). Бензольный р-р 1 *г* **VI** кипятят 2 часа ~2 *г* P_2O_5 и получают **IIa, выход 45—50%, т. пл.** 108° (из CH_3OH). Аналогично **V** синтезированы (указаны соединение, т. пл. в °C и т. пл. в °C его ацетильного производного): 2-(2,4-диоксибензилиден)-**IV**, 45, 244—246 (разл.; из сп. или CH_3COOH), 159—161 (из сп.); 2-(2-окси-4-метоксибензилиден)-**IV**, 95, 223—225 (разл.; из сп.), 156—157 (из сп.); 2-(2-окси-4,6-диметоксибензилиден)-**IV**, 70, 173—174 (из водн. CH_3COOH), 135—137 (из сп.); 2-(2-оксинафтилиден)-**IV**, 85—90 (из водн. CH_3COOH), 176—178 (из водн. CH_3COOH), 147—149 (из сп.). Аналогично **VI** получены (указаны соединение, выход в %, т. пл. в °C): 2-(2-окси-4-метоксибензил)-**IV**, 65—70, 113—115 (из водн. CH_3OH); 2-(2-окси-4,6-диметоксибензил)-**IV**, 70, 170—172 (из водн. CH_3OH); 2-(2-оксинафтил)-**IV** (**VII**), 80, 167—168 (разл.; из водн. CH_3OH). Синтезированы **II** (указаны R, R′, выход в % и т. пл. в °C): CH_3O, H, 55, 139—140 (из CH_3OH); CH_3O, CH_3O, 70, 160—162 (из водн. CH_3OH). Бензо-[f]-**IIa** (из **VII**), выход 70%, т. пл. 182—183° (из водн. CH_3OH). Часть I см. J. Chem. Soc., 1933, 288. Г. Браз

II III

70858. **Оптическое разделение** DL-*трео*-**6-фенил-5-амино-2,2-диметил-1,3-диоксана при помощи моногидрата дибензоил-D-винной кислоты. Найто, Окада** (Naito Taisuke, Okada Haruko), Якугаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, **29**, № 2, 72—89 (японск.)

При взаимодействии эквимолярных кол-в DL-*трео*-6-фенил-5-амино-2,2-диметил-1,3-диоксана [L-форма (I), D-форма (II)] с моногидратом дибензоилвинной к-ты (III) в спирт. р-ре образуются соли **I** с **III** (**IV**), т. пл. 172—175° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ —114° (*с* 2; CH_3OH), и **II** с **III** (**V**), т. пл. 153° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ —44,3° (*с* 2; CH_3OH), **IV** и **V** не содержат кристаллизационной воды и легко разделяются благодаря разной растворимости (**IV** труднее растворима в спирте, чем **V**). Разработан метод потенциометрич. титрования **IV** и **V** в водно-спирто-метанольных р-рах посредством 0,1 н. NaOH, определена зависимость $[\alpha]D$ от содержания **IV** и **V** в смеси, построена диаграмма равновесного состояния смеси солей, на основании полученных результатов обсуждены вопросы выделения и разделения солей из водно-спирт. р-ров. Л. Яновская

70859. **Органические соединения серы. XXXIV. Синтез этиленов и этиленсульфидов действием диазоалканов на тиокетоны. Шёнберг, Абд-эль-Кадер Фатин, Абд-эль-Магед Амин Саммур** (Organic sulfur compounds. XXXIV. Synthesis of ethylenes and ethylene sulfides by action of diazoalkanes on thioketones. Schönberg Alexander, Abd El Kader Fateen, Abd El Maged Amine Sammour), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 6020—6023 (англ.)

Реакцией диазоалканов $RR'CN_2$ (**Ia—е**) с ксантионом (**II**) синтезированы соответствующие этиленсульфиды (**IIIa—е**), из которых **IIIa—д** превращены нагреванием с порошком Cu в этиленовые соединения (**IVa—д**); *п*-толилфенилдиазометан при р-ции с **II** дает непосредственно в-во (**IVж**). Тиокетон Михлера (V) взаимодействия с диазоалканами $R''R'''CH_2$ также превращен в сульфиды $[$*п*$\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4]_2CC(R'')(R''')S$ [**VIa—д**, где **а** $R'' = CH_3$, $R''' = C_6H_5$; **б** $R'' = CH_3$, $R''' =$ *п*$\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4$; **в** $R'' = R''' =$ *п*$\text{-}ClC_6H_4$; **г** $R'' = 2{,}5\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$, $R''' = C_6H_5$; **д** $R'' = R''' =$ *п*$\text{-}CH_3C_6H_4$] или производные этилена $[$*п*$\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}CR''R'''$ (**VIIa—в**, где **а** $R'' = o\text{-}ClC_6H_4$, $R''' = C_6H_5$; **б** $R'' =$ *п*$\text{-}C_6H_5C_6H_4$, $R''' = C_6H_5$; **в** $R'' = R''' = C_6H_5$). **VIa** десульфирован в соединение $[$*п*$\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4]_2C{=}C(C_6H_5)CH_3$, т. пл. 104° (из CH_3OH). При р-ции 9-диазофлуорена с **V** получен *бис*-(*п*-диме-

тиламинофенил)-дибензофульвен, т. пл. 235° (из бзн.), при кипячении (12 час.) дифенилдиазометана с 2-(*n*-метоксистирил)-4-тио-α-нафтопироном (VIII) в C_6H_6 получено производное VIII, т. пл. 190—191°, в котором атом S заменен группой $(C_6H_5)_2C=$. **Ia—e** синтезированы окислением соответствующих гидразонов HgO или MnO_2. **IVa, в, е** обладают свойствами термохромии. **Iб** кипячением (4 часа) в C_6H_6 превращен

III X = > CCR′RS; IV X = > C=CRR′; a R = R′ = *n*-ClC_6H_4 бR = *o* = ClC_6H_4, R′ = C_6H_5; вR-*n*-$NO_2C_6H_4$, R′ = C_6H_5; гR = *n*-$C_6H_5C_6H_4$, R′=C_6H_5; дR = R′ = *n*-$CH_3C_6H_4$; R = CH_3 R′=C_6H_5; жR = C_6H_5, R′ = *n*-$CH_3C_6H_4$

в кетазин, т. пл. 176° (из сп.). К р-ру 1 *г* **II** или **V** в 10 *мл* C_6H_6 приливают бензольный р-р **Ia—e**, на следующий день отгоняют р-ритель и получают [здесь и далее указаны в-во и т. пл. в °С (из бзн.)]: **IIIa**, 170; **IIIб**, 195; **IIIв**, 182; **IIIг** —; **IIIд**, 176; **IIIe**, 105 (из CH_3OH); **IVж**, 185; **VIa**, 134 (из CH_3OH); **VIб**, 124 (из CH_3OH); **VIв**, 180; **VIг**, 189; **VIд**, 164; **VIIa**, 182 (из CH_3OH); **VIIб**, 263 (из бзл.-бзн.); **VIIв**, 190. 1 *г* **IIIa—д** в 10 *мл* ксилола и 0,5 *г* порошка Cu кипятят 5 час. и выделяют **IVa**, 205; **IVб**, 183; **IVв**, 175; **IVг**, 186 (из сп.), или **IVд**, 187. Сообщение XXXIII см. РЖХим, 1958, 43311. Л. Щукина

70860. Синтезы из тиоэфиров. II. Синтез циклических сульфидов. Бордуэлл, Хьюэтт (Synthesis from thiolesters. II. Synthesis of cyclic sulfides. Bordwell F. G., Hewett William A.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 636—637 (англ.)

Взаимодействием тиоуксусной к-ты (I) с 2-метил-3-хлорпропеном-1 (II), 5-хлорпентеном-1 (III) и 2-хлорпропеном (IV) синтезированы 2-метил-3-хлорпропил-(**Va**), 5-хлор-1-амил-(**Vб**) и 2-хлорпропил-(**Vв**)-тиоацетаты соответственно. Замыканием **Va—в** получены циклич. сульфиды (VI), содержащие 3, 4 и 6 атомов С в кольце. Получены (приведено кол-во в молях исходных продуктов, полученное в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): 0,5 **II**, 0,5 **I**, **Va**, 87,8, 89/16, 1,4575; 0,23 **III**, 0,3 **I**, **Vб**, 87, 135—138/25, —;2 **IV**, 1,5 **I**, **Vв**, 94,2, 71/10, —. Нагреванием водн. суспензий **Va—в** в присутствии избытка NaOH и последующей перегонкой с водяным паром получены следующие **VI** (приведено кол-во **V** в молях, полученное в-во, выход в %, т. кип. в °С, $n^{25}D$): 0,15 **Va**, 3-метилтиациклобутан, 80, 108—109, 1,4840; 0,19 **Vб**, тиациклогексан, 87, 140—141, —, 0,45 **Vв**, тиациклопропан, 25,72—75, —.Из 0,29 моля **Vв**, 500 *мл* CH_3OH с 5 *мл* конц. HCl получают через 12 час. тиациклопропан, выход 30,5%. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 32380. Т. Краснова

70861. Многоядерные гетероциклические системы. Часть XIII. Реакция этилдиазоацетата с нафталином и его гетероциклическими аналогами. Баджер, Кристи, Родда, Прайк (Polynuclear heterocyclic systems. Part XIII. The reaction of ethyl diazoacetate with naphthalene and its heterocyclic analogues. Badger G. M., Christie B. J., Rodda H. J., Pryke Jenneth M.), J. Chem. Soc., 1958, March, 1179—1184 (англ.)

Исследованы р-ции этилдиазоацетата (I) с индолом (II), 1-метилиндолом (III), тионафтеном (IV), бензофураном (V) и нафталином (VI). При нагревании **I** с **II** или **III** при 140° образуются эфиры, т. кип. 142—144°/0,1 *мм* и 116°/0,05 *мм*, гидролизуемые спирт. р-ром NaOH в 3-индолил-(VII) (т. пл. 164—165°) и 1-метил-3-индолил-(VIII) [т. пл. 128° (из воды); пикрат, т. пл. 171° (разл.)]-уксусные к-ты; строение **VIII** подтверждено встречным синтезом. При р-ции **I** с **IV** и **V** получены в-ва, являющиеся, по-видимому аддуктами (**IX**) и (X). **IX** окисляется $KMnO_4$ в щел. р-ре в сульфон (XI), т. пл. 240—241° (из воды). Обессеривание **IX** скелетным Ni в разб. водн. р-ре соды сопровождается гидрированием и образованием 2-циклогексилциклопропанкарбоновой к-ты [амид, т. пл. 151° (из воды)], превращающейся при гидрировании над Pt (из PtO_2) при 60° в γ-циклогексилмасляную к-ту, полученную в этих условиях также из *цис*-2-фенилциклопропанкарбоновой-2 к-ты. При р-ции **I** с **VI**, кроме описанного ранее этилового эфира 1,2-дигидро-1,2-нафтиленуксусной к-ты (**XII**), получен диэтиловый эфир 1,2,3,4-тетрагидронафтдиилен-1,2,3,4-уксусной к-ты (**XIII**). **XII** при обработке **I** также превращается в **XIII**. Строение всех синтезированных в-в подтверждено данными ИК- и УФ-спектров. Приведены кривые УФ-спектров **IV**, V,

COOH IX X = S; X X = O; XI X = SO_2; $COOC_2H_5$ XIII $COOC_2H_5$

IX, **X**, **XIII**, 1,2-дигидронафталина и этиловых эфиров α-нафтилуксусной к-ты и **XII**. К 65 *г* **IV** добавляют (7 час., 145—150°) 25 *г* **I**, нагревают еще 1 час, перегоняют, продукт, т. кип. 113—120°/0,04 *мм*, кипятят 4 часа с р-ром 2 *г* NaOH в 30 *мл* спирта и получают **IX**, т. пл. 150°; 4-фенилфенациловый эфир, т. пл. 129—130° (из сп.); амид, т. пл. 225° (из воды). Аналогично из **V** через эфир с т. кип. 93—100°/0,04 *мм* получают **X**, т. пл. 181—181,5° (из разб. сп.); амид, т. пл. 198—199° (из воды). При р-ции 50 *г* **VI** и 23 *г* **I** получают этиловый эфир **XII**, выход 7,5 *г*, т. кип. 94—120°/0,05 *мм*, остаток от перегонки хроматографируют в петр. эфире на Al_2O_3, продукт растирают с петр. эфиром и отделяют этиловый эфир **XIII**, т. пл. 89° (из петр. эф.), гидролизуемый в **XIII**, т. пл. 286° (из сп.). В р-р 0,29 *г* Na в 20 *мл* жидкого NH_3 вносят 1 *г* **VII**, добавляют по каплям 2 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, размешивают 1 час, испаряют NH_3, приливают воду и CH_3OH, отгоняют CH_3OH, р-р подкисляют и получают **VIII**. Л. Щукина

70862. Действие реактивов Гриньяра на амидную группировку. XX. Взаимодействием магнийбромвинила с метилимидом глутаровой кислоты. Лукеш, Черный. **XXI. Синтез высших монокарбоновых кислот.** Лукеш, Долежал. **XXII. О 1,3-диметил-2-алкил-Δ^2-пирролинах и 1,3,3-триметил-2-алкилиденпирролидинах.** Лукеш, Дедек (Pusobení Grignardova činidla na skupinu amidovou. XX. Reakce vinylmagnesiumbromidu s methylimidem kyseliny glutarové. Lukeš Rudolf, Černý Mirko. XXI. Synthesa vyšších monokarbonových kyselin. Lukeš Rudolf, Doležal Stanislav. XXII. O 1,3-dimethyl-2-alkyl-Δ^2-pyrrolinech a 1,3,3-trimethyl-2-alkylidenpyrrolidinech. Lukeš Rudolf, Dědek Václav), Chem. listy, 1957, 51, № 10, 1862—1868; № 11, 2065—2073, 2074—2081 (чешск.)

XX. При взаимодействии N-метилглутаримида (I) с избыточным магнийбромвинилом образуется смесь метиламида 5-окси-5,5-дивинилвалериановой к-ты (**II**) с метиламидом 5-оксо-7-винилэнантовой к-ты (**III**) в отношении 1 : 2. Строение **II** доказано гидрированием с образованием метиламида 5-окси-5-этилэнантовой к-ты (**IV**) и гидролизом гидрированного продукта в 5,5-диэтилвалеролактон, идентичного с впервые выделенным побочным продуктом взаимодействия магнийбромэтила с **I**. Строение **III** вытекает из хода гидрирования, приводящего к метиламиду δ-кетопеларгоновой к-ты (**V**), и из сравнения с **III**, полученным при взаимодействии 3-магнийбромбутенила с **I** (выход 56,5%). Авторы предполагают, что первично образующийся нерастворимый аддукт **I** с CH_2=CHMgBr при нагревании перегруппировывается в Mg-соль 1-метил-2-окси-2-винилпиперидона-6, таутомерную с солью метиламида γ-акрилоилмасляной к-ты. Из нее затем 1—2-присо-

единением образуется **II**, а 1—4-присоединением **III**. К реактиву Гриньяра из Mg и 2 молей $CH_2{=}CHBr$ в тетрагидрофуране прибавляют 0,69 моля **I**, кипятят 6 час., разлагают водой и выделяют ~40 *г* **III**, т. пл. 69,8°, т. кип. 112—114°/0,075 *мм*, и ~ 20 *г* **II**, т. пл. 65° (из эф. и бзл.). **III** (к-та), т. пл. 33,5°, т. кип. 103—105°/0,11 *мм*, получают перегонкой р-ра **III** в $Ba(OH)_2$ с водяным паром, удалением неорганич. ионов и упариванием. Гидрирование **III** на скелетном Ni в спирте (20°, 740 *мм*) приводит к **V**, т. пл. 76,5°, который при гидролизе переходит в **V** (к-та), т.пл. 45°, т. кип. 100—101°/0,073 *мм*. Гидрирование **III** над Pt (из PtO_2) в тех же условиях приводит к метиламиду δ-оксипеларгоновой к-ты (**VI**), т. пл. 51,5°, который можно получить также аналогично из **V**. Гидролизом $Ba(OH)_2$ неочищ. **VI** получают лактон δ-оксипеларгоновой к-ты, т. кип. 73°/0,095 *мм*, $n^{20}D$ 1,4562, d_4^{20} 0,9871. Аналогичным гидролизом **II** получают лактон **II** (к-та), т. кип. 75—78°/0,04 *мм*, $n^{20}D$ 1,4866, d_4^{20} 1,0424. При гидрировании **II** над Pt (из PtO_2) образуется **IV**, т. пл. 63,2° (из эф.), т. кип. 117—118°/0,09 *мм*. Последний при обычном гидролизе переходит в лактон **IV** (к-та), т. кип. 74—76°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4639, d_4^{20} 1,0039, идентичный с продуктом гидролиза побочного продукта взаимодействия магнийбромэтила с **I**, проведенного по методу, описанному ранее (Lukeš R., Gorocholinskij J., Collect. czechoslov. chem. Commun., 1936, 8, 223). При кипячении (30 мин.) и медленной перегонке **III** образуется 1-метил-2-бутен-(3)-ил-4,5-дигидропиридон-6, т. кип. 121—124°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5168, d_4^{20} 1,0143, который гидрированием над Pt (из PtO_2), как обычно, превращают в 1-метил-2-бутилпиперидон-6, т. кип. 62—64°/0,07 *мм*, $n^{20}D$ 1,4815, d_4^{20} 0,9700. При взаимодействии **I** с 1 *экв* $CH_2{=}CHMgBr$ удалось выделить наряду с небольшим кол-вом **III** только нечистый метиламид кислого этилового эфира глутаровой к-ты.

XXI. Взаимодействием *н*-алкилмагнийбромида, содержащего 7—12, 16, 18, 21—24 атома С в цепи с **I** синтезированы метиламиды 5-кетоалкановых к-т $RCO(CH_2)_3CONHCH_3$ (**VII**), содержащие на 5 атомов С более, чем исходный бромистый алкил. **VII** гидролизированы до 5-кетоалканкарбоновых к-т $RCO(CH_2)_3COOH$ (**VIIa**). Восстановление **VII** или **VIIa** вело к алканкарбоновым к-там (**VIII**), всегда с удовлетворительным выходом, поэтому **VIII** можно было пользоваться для этерификации, восстановления до спирта и получения нового бромида с целью повторения взаимодействия с **I**. Метод А. Из бромистого алкила и Mg в эфире обычным способом получают реактив Гриньяра, прибавляют по каплям эфирный р-р **I** и смесь нагревают 20—30 мин. Выделенный после разложения 5%-ной H_2SO_4 **VII** отфильтровывают. Из эфирного слоя выделяют еще небольшое кол-во неочищ. **VII**. Метод Б. Реактив Гриньяра получают кипячением 4—16 час. в эфире, р-р нагревают с **I** (1 час), эфир отгоняют, остаток нагревают (100—120°, 1 час). Массу промывают петр. эфиром, разлагают 10%-ной H_2SO_4 и отфильтровывают **VII**. Из петролейно-эфирной вытяжки выделяют парафины, которые образовались удвоением алкила реактива Гриньяра. Синтезированы следующие **VII** (указаны R, метод, выход в %, т. пл. в °С): C_7H_{15}, А, 25, 91,5—92,3; C_8H_{17}, А, 33, 95,5; C_9H_{19}, А, 42, 98—98,5; $C_{10}H_{21}$, А, 31, 101—101,5; $C_{11}H_{23}$, А, 42, 102,5; $C_{12}H_{25}$, А, 31, 106; $C_{16}H_{33}$, А, 51, 111—111,5 (наряду с дотриаконтаном, т. пл. 70°); $C_{18}H_{37}$, А, 52, Б (кипячение 16 час.) 73, 112,5—113,5 (наряду с гексатриаконтаном, т. пл. 76°); $C_{21}H_{43}$, А, 33, 112 (наряду с $C_{42}H_{86}$, т. пл. 83—84°); $C_{22}H_{45}$, Б, 15, 117—118 (наряду с тетратетраконтаном, т. пл. 85—86°); $C_{23}H_{47}$, Б, 5, 113—114 (наряду с гексатетраконтаном, т. пл. 88,5—89,5°); $C_{24}H_{49}$, Б, (неочищ.), 122—123 (наряду с $C_{48}H_{98}$, т. пл. 88—88,5°). **VII** при нагревании 3 часа с 20—30%-ной H_2SO_4 переходят в **VIIa** (показатели те же): C_7H_{15}, 80, 70; C_8H_{17}, 79, 72,5—73; C_9H_{19}, 82, 77; $C_{11}H_{23}$, —, 81—82; $C_{12}H_{25}$, 80, 83—83,5; $C_{16}H_{33}$, 79, 92,5—93,5; $C_{18}H_{37}$, 78, 95. **VIIa** восстанавливают 2-кратным нагреванием 24 часа до 180—200° с гидразингидратом в р-ре Na в этиленгликоле; восстановлению **VII** предшествовало нагревание 1 час смеси до 180—200° перед добавкой гидразина. Синтезированы следующие **VIII** (перечисляются к-та, выход из амида в %, то же из к-ты, т. пл. в °С): лауриновая, 97, 96, 44; тридекановая, 95, —, 43; миристиновая, —, 85, 53—54; пентадекановая, 84, —, 52—53; пальмитиновая, —, 82, 63—64; гептадекановая, 94, —, 60; генэйкозановая, 93, 84, 75—76, метиловый эфир, т. пл. 49,5—50,5°; трикозановая, —, 89, 79, этиловый эфир, т. пл. 51—52°; гексакозановая, 85, —, 87,3, этиловый эфир, т. пл. 60°; гептакозановая, 85, —, 83—84,5; октакозановая, 80, —, 87—88. Восстановление соответствующих сложных эфиров $LiAlH_4$ в эфире (кипячением 3 часа) привело к следующим спиртам (перечисляется спирт, выход в %, т. пл. в °С): генэйкозиловый, 84,5, 70—71; трикозановый, 92, 73—74,5; тетракозановый, 95, 75—76; гексакозановый, 90, 78—79,5. Взаимодействием Р и Br и соответствующего спирта (200—210°, 3 часа) получают *н*-тетракозилбромид, выход 80%, т. пл. 52—53,5°; *н*-гексакозилбромид, выход 78,6%, т. пл. 56—57,3°.

XXII. Исследовано взаимодействие 1-метил-(**IX**), 1,3-диметил-(**X**) и 1,3,3-триметилпирролидона-2 (**XI**) с C_2H_5MgBr (**XII**), *изо*-C_3H_7MgBr (**XIII**), *н*-C_3H_7MgBr (**XIV**) и CH_3MgJ (**XV**). Во всех случаях образуются 2-алкил-Δ^2-пирролины или же изомерные 2-алкилиденпирролидины наряду с 2,2-диалкилпирролидинами. Р-ции **IX** и **X** с **XII** и **XIII** лучше всего проводить на холоду, а р-ции **X** с **XIV** и **XV** и р-ции **XI** с **XII** и **XV** при повышенной т-ре. Чтобы добиться высоких выходов, пользуются ⩾3 молями реактива Гриньяра (РГ) на 1 моль пирролидона. Метод В. Прибавляют C_6H_6 к РГ, отгоняют эфир, при охлаждении прибавляют р-р **IX**—**XI** в C_6H_6 и оставляют на несколько часов. Продукт разлагают льдом, подщелачивают $Ba(OH)_2$ и основания перегоняют с водяным паром, дистиллят титруют, сгущают и переводят в перхлорат ненасыщ. основания. Из маточных р-ров выделяют насыщ. основание. Метод Г. Тот же самый, но смесь нагревают несколько часов. Из **IX** и **XII** получают методом В (24 часа) 1-метил-2-этил-Δ^2-пирролин, перхлорат, т. пл. 209°, двойной пикрат с пикриновокислым Na, т. пл. 202,5—203,5°, общий выход 62%, и пикрат 1-метил-2,2-диэтилпирролидина, т. пл. 233—234° (из воды), который методом Г при 50° получается один; основание, т. кип. 55—57°/15 *мм*. Из **X** и **XII** получают (метод В, 40 час.) 1,3-диметил-2-этил-Δ^2-пирролин, выход 66%, т. кип. 84°/81 *мм*, 48—49°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4742, перхлорат, т. пл. 234° и 1,3-диметил-2,2-диэтилпирролидин, т. кип. 184—185°/743 *мм*, $n^{20}D$ 1,4585; пикрат, т. пл. 221—222°. Их **XI** и **XII** синтезируют 1,3,3-триметил-2-этилиденпирролидин, выход (метод В) 15%, (метод Г, 10 час.) 50%, т. кип. 78—79°/35 *мм*, $n^{20}D$ 1,4723, перхлорат, т. пл. 259—261° и также 1,3,3-триметил-2,2-диэтилпирролидин; пикрат, выход (В и Г) 4%, т. пл. 214—215°. Р-ция **XIII** по методу Г сопровождается зачастую восстановлением. Из **IX** и **XIII** образуется (В, 15 час.) 1-метил-2-изопропил-Δ^2-пирролин, т. кип. 70—72°/51 *мм*, $n^{20}D$ 1,4648, перхлорат, т. пл. 176—176,5° (из сп.), и 1-метил-2,2-диизопропилпирролидин, пикрат, т. пл. 197—198°, а методом Г наряду с вышеприведенными основаниями (выходы 18 и 17%) также и 1-метил-2-изопропилпирролидин; пикрат, т. пл. 165—166°. Из **X** и **XIII** получают (по В) 1,3-диметил-2-изопропил-Δ^2-пирролин, т. кип. 88—89°/67 *мм*, $n^{20}D$ 1,4733, перхлорат, выход 8%, т. пл. 210—211°, и 1,3-диметил-2-изопропилпирролидин, т. кип. 162—164°/741 *мм*, $n^{20}D$ 1,4451, пикрат, выход 12,7%,

т. пл. 180—181°; по Г выход 2% и 5,5% соответственно. **Из X и XIV** образуются (В, 15 час.) 1,3-диметил-2-пропил-Δ^2-пирролин, т. кип. 90—92°/59—60 *мм*, $n^{20}D$ 1,4710, перхлорат, выход 25%, т. пл. 130—131° (из сп.), а также 1,3-диметил-2,2-дипропилпирролидин, т. кип. 206°/743 *мм*, $n^{20}D$ 1,4595, пикрат, т. пл. 108—109°; при кипячении 6 час. в эфире выход 37,5 и 31% соответственно. **X и XV** дают (кипячение 9 час. в эфире) 1,2,3-триметил-Δ^2-пирролин, т. кип. 57°/57 *мм*, $n^{20}D$ 1,4850, перхлорат, выход 54%, т. пл. 235—236°, наряду с 1,2,2,3-тетраметилпирролидином; пикрат, т. пл. 216°. Таким же образом из **XI** и **XV** получают 1,3,3-триметил-2-метиленпирролидин; перхлорат, выход 10,4%, т. пл. 185—186° (из сп.). Сообщение XIX см. РЖХим, 1958, 39545.

Jan Kovář

70863. О действии йодистого метила на 1-метил-2-этил-Δ^2-пирролин. Лукеш, Дедек (O působeni methyljodidu na 1-methyl-2-ethyl-Δ^2-pyrrolin. Lukeš Rudolf, Dědek Václav), Chem. listy, 1957, **51**, № 11, 2059—2064 (чешск.)

Найдено, что при действии CH_3J на 1-метил-2-этил-Δ^2-пирролин (I) образуется наряду с нормальной четвертичной солью (ЧС), йодистым 1,1-диметил-2-этил-Δ^2-пирролинием, также и йодгидрат 1-метил-2-изопропил-Δ^2-пирролина (II). ЧС содержит также и йодистый 1,1-диметил-2-изопропил-Δ^2-пирролиний. Не был найден 1,3-диметил-2-этил-Δ^2-пирролин. Из этого вытекает, что так называемые Δ^2-пирролины являются в наилучшем случае смесью 2-алкил-Δ^2-пирролина с 2-алкилиденпирролидином, но обозначение Δ^2 пока что оставлено. Из р-ра I в C_6H_6 с небольшим избытком CH_3J через 15 час. выделяют продукт, р-р которого в воде подщелачивают $Ba(OH)_2$ и перегоняют с водяным паром. Из летучих фракций выделяют основание, т. кип. 69—70°/40 *мм*, $n^{20}D$ 1,4669, в виде перхлората, т. пл. 176—177°; пикрат (двойная соль с пикриновокислым Na), $C_{20}H_{20}O_{14}N_7Na$, т. пл. 197—198°, выделена из некристаллизующихся маточных р-ров после перхлората. При кристаллизации перхлората получают перхлорат с т. пл. ~ 195°, который переводят в хлоргидрат и нагревают до 160—165° со смесью HCOOH и HCOOK; получают 1-метил-2-этилпирролидин, т. кип. 127—130°, $n^{20}D$ 1,4360. Аналогично из перхлората II получают 1-метил-2-изопропилпирролидин; пикрат, т. пл. 165—166°. Из нелетучих фракций устраняют Ba в виде $BaSO_4$, галоиды осаждают Ag_2O, водн. р-р оснований нейтрализуют HJ, упаривают и из остатка выделяют пикриновокислый 1,1-диметил-2-этил-Δ^2-пирролиний, т. пл. 209—210°. Водн. р-р основания (перед нейтр-цией HJ) нейтрализуют CH_3COOH и перегоняют, получают I, выделенный в качестве перхлората, т. пл. 203—204°, который вышеописанным способом переведен в 1-метил-2-этилпирролидин, т. кип. 126—129°/749 *мм*, $n^{20}D$ 1,4352.

Jan Kovář

70864. Перегруппировка оксипирролинона. Куин (Rearrangement of a hydroxypyrrolinone. Queen A.), Chemistry and Industry, 1958, № 7, 196 (англ.)

При щел. омылении 3-циан-4,5-дифенил-5-оксипирролинона-2 в результате перегруппировки получается α,α-дифенилсукцинимид (I), т. пл. 141—142°, УФ-спектр: λ (макс) 208 *мμ* (ε 18,700). Обработкой (5 час.) I 2 *экв* диметилсульфата в 5%-ном KOH получен α,α-дифенил-N-метилсукцинимид, выход 38%, т. пл. 88—90° (из сп.). Предполагается, что описанная р-ция по механизму относится к перегруппировкам типа бензиловой.

Л. Яхонтов

70865. Реакции диазокетонов. Взаимодействие эфиров ω-диазокетокислот с индолом и N-метилпирролом. Ратуский, Шорм (Reaktionen der Diazoketone. II. Reaktionen der ω-Diazoketosäureester mit Indol und N-Methylpyrrol. Ratuský J., Šorm F.), Collect. Czechosl, chem. communs, 1958, **23**, № 3, 467—478 (нем., рез. русск.)

См. РЖХим, 1958, 50339.

70866. Исследования в области хинонов. XXII. Синтез **замещенных индолов. Гринев А. Н., Зайцев И. А., Шведов В. И., Терентьев А. П.,** Ж. общ. химии, 1958, **28**, № 2, 447—452

Конденсацией $CH_3C(NH_2)=CHCOOC_2H_5$ (I) и его N-замещ. производных с *n*-бензохиноном (II) и замещ. II синтезированы 2-метил-5-окси-3-карбэтоксииндолы (III). К смеси 26 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и 21,5 *г* *о*-толуидина прибавляют 2 капли конц. HCl, оставляют на холоду на ~ 12 час., приливают эфир и из эфирного слоя выделяют N-(*о*-толил)-I (Ia), выход 33 *г*, т. кип. 136—138°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5550, d_4^{20} 1,048. Аналогично из 26 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и 23 *г* циклогексиламина получают N-циклогексил-I (Iб), выход 30,5 *г*, т. кип. 108—110°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4879, d_4^{20} 1,001. К 5,4 *г* II в 15 *мл* безводн. ацетона при охлаждении и перемешивании прибавляют 17 *г* Ia, нагревают 1,5 часа на водяной бане и получают 4,2 *г* 1-(*о*-толил)-III (IIIa), т. пл. 208—209° (из сп.). Сходным образом синтезируют другие III: из 5,4 *г* II и 16 *г* Iб в 15 *мл* ацетона получают 5 *г* 1-циклогексил-III, т. пл. 69°; из 3 *г* 2,3-дихлор-II и 3,45 *г* I в 21 *мл* $CHCl_3$ образуется 2,1 *г* 6,7-дихлор-III (IIIб), т. пл. 237—238° [из водн. диоксана (IV диоксан)]; из 7,2 *г* 2,5-дихлор-II и 7,8 *г* I в 15 *мл* $CHCl_3$ синтезируют 5,3 *г* 4,7-дихлор-III, т. пл. > 320° (разл.; из хлф.-сп.); из 7,2 *г* 2,5-дихлор-II и 9,35 *г* N-этил-I в 10 *мл* безводн. спирта в присутствии 2 *г* безводн. NH_4Cl получают 3,8 *г* 1-этил-4,7-дихлор-III, т. пл. 247—248° (из сп.-хлф.); из 3,2 *г* α-нафтохинона и 6,1 *г* N-фенил-I в 7,5 *мл* безводн. ацетона синтезируют 1,7 *г* 1-фенил-2-метил-3-карбэтокси-5-оксибензиндола (IIIв), т. пл. 227° (из IV). 17,1 *г* 1,2-диметил-5-оксииндол-3-карбэтоксииндола в 200 *мл* IV, 18,4 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и 172 *мл* 2 н. NaOH взбалтывают 6 час. при т-ре ~20° и получают 17,2 *г* 1,2-диметил-3-карбэтокси-5-метоксииндола (V, VI к-та) т. пл. 114—115° (из CH_3OH). 2,9 *г* V омыляют кипячением с 5,3 *г* KOH в 100 *мл* спирта (5 час.); выход VI 1,95 *г*, т. пл. 190—191° (из CH_3OH). К р-ру C_2H_5MgBr из 1,5 *г* Mg, 5 *г* C_2H_5Br и 150 *мл* абс. эфира прибавляют 5 *г* V в 150 *мл* безводн. C_6H_6, кипятят 4 часа и получают 3 *г* 1,2-диметил-3-(пентен-2′-ил-3′)-5-метоксииндола, т. кип. 163—165°/6 *мм*, т. пл. 52—53° (из CH_3OH). Аналогично V действием 27,4 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и 240 *мл* 2 н. NaOH на 30 *г* 1-фенил-2-метил-3-ацетил-5-оксииндола в 25 *мл* IV получают 27,4 *г* соответствующего метоксипроизводного, т. пл. 124—125° (из CH_3OH), из 0,6 *г* IIIб образуется 0,58 *г* метоксипроизводного, т. пл. 133° (из водн. IV). 2,2 *г* III растворяют в 6 *мл* пиридина, охлаждают, приливают 1,1 *мл* C_6H_5COCl выдерживают 4 часа при т-ре ~ 20°, разбавляют водой и выделяют 2,8 *г* O-бензоил-III, т. пл. 175° (из сп.). Сходным образом получены соответствующие O-бензоильные производные: из 3 *г* 1-фенил-III, выход 3,84 *г*, т. пл. 120—121° (из IV); из 1,1 *г* IIIв, выход 1,3 *г*, т. пл. 185° (из сп.-IV), из 3,2 *г* IIIa, выход 2,44 *г*, т. пл. 146—147° (из сп.), из 2,5 *г* 1-этил-III получено 3,2 *г*, т. пл. 137°, из 1,1 *г* 1-пропионитрил-III, выход 1,2 *г*, т. пл. 165° (из сп.). Аналогично из 3,2 *г* IIIa синтезированы 2,5 *г* O-динитробензоильного производного, т. пл. 121° (из сп.-IV), или 2,8 *г* *о*-метоксибензоильного производного, т. пл. 171° (из сп.). Сообщение XXI см. РЖХим, 1958, 53872.

Г. Браз

70867. Восстановление эфира β-индолил-α-нитропропионовой кислоты алюмогидридом лития до триптамина. Хеллман, Штарк (Tryptamin durch $LiAlH_4$-Reduktion von β-Indolyl-α-nitroprropionsäureester. Hellman H., Starck D.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 9, 271 (нем.)

Эфир β-индолил-α нитропропионовой к-ты при вос-

становлении избытком $LiAlH_4$ превращается через β-индолил-α-нитропропанол и β-индолил-α-нитроэтан в триптамин с выходом 90%. Л. Аксанова

70868. **Синтез N-метил-3 карбометокси-4-оксипиперидинов и изучение их пространственного строения. Маурит М. Е., Преображенский Н. А.** Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 968—974

При восстановлении N-метил-3-карбометоксипиперидона-4 (I) амальгамой Na получаются 2 пространственно изомерных N-метил-3-карбометоскипиперидола-4: (**IIa**), выход 19%, т. пл. 86—87° (из сп.); бромгидрат (БГ), т. пл. 144,5—145,5° (из абс. сп.), и (**IIб**), выход 30%, т. пл. 96,5—97,5° (из сп.); БГ, т. пл. 182—182,5° (из абс. сп.); смесь **IIa, б** получается также при электрохим. восстановлении **I** на Pb-катоде в щел. среде; при восстановлении **I** над скелетным Ni образуется с 67%-ным выходом только **IIa. IIa** дегидратируется при кипячении 3 часа с $SOCl_2$ в C_6H_6 в арехолин, выход 63,2%, т. кип. 92—93°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4302, d_4^{20} 1,0495, БГ, т. пл. 169—170°; **IIб** при аналогичной р-ции превращается в N-метил-3-карбометокси-4-хлорпиперидин, выход 97,2%, т. пл. 161—162° (из абс. сп.), из которого при действии 30%-ной щелочи получается арекаидин: хлоргидрат, т. пл. 250,5—251° (из сп.-CH_3OH). Исходя из описанных р-ций, предположено, что **IIa** имеет *цис*-, а **IIб** *транс*-конфигурацию. **IIa, б** восстанавливаются $LiAlH_4$ в эфире в изомерные N-метил 3 оксиметилпиперидолы-4 [а) выход 59,6%, т. кип. 154—155°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5058, БГ, т. пл. 136—136,5°, и б) выход 64,6%, т. кип. 156—157°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5026, т. пл. 67—68°, БГ, т. пл. 138—140°], которые при нагревании (5 час., 85°/40 *мм*) с C_6H_5CHO и толуолсульфокислотой дают с 92—93%-ными выходами толуолсульфонаты O,O[1]-бензилиденовых производных, т. пл. 173—174° (из абс. сп.) и 200—202° (из абс. сп.) соответственно. Предыд. сообщ. см. РЖХим, 1958, 54053. Д. В.

70869. **Восстановление четвертичных солей пиридина боргидридом натрия. Ферлес** (Reduction of quaternary pyridinium salts with sodium borohydride. Ferles M.), Collect. Czechosl. chem. communs, 1958, 23, № 3, 479—484 (англ.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1958, 11326.

70870. **О 2,4-диметил-6-винилпиридине. Профт** (Über das 2.4-Dimethyl-6-vinyl-pyridin. Profft Elmar), Chem. Ber., 1958, **91**, № 5, 957—960 (нем.)

Описано получение 2,4-диметил-6-(β-оксиэтил)-пиридина (I) из 2,4,6-коллидина в укрупненном масштабе и исследована р-ция 2,4-диметил-6-винилпиридина (II) с аминами. При взаимодействии с первичными аминами RNH_2 в некоторых случаях образуются продукты присоединения (ПП) не только 1, но и 2 молей II типа $RNHCH_2CH_2R'$ и $(R'CH_2CH_2)_2NR$ (**III**), где R' = 2,4-диметилпиридил-6. По своей реакционной способности II уступает 2-метил-6-винилпиридину, а также 2- и 4-винилпиридинам. 3,11 *кг* 2,4,6-коллидина, выделенного из пиридиновых оснований с т. кип. 146—200° (РЖХим, 1956, 16083), 0,37 *кг* параформа, 0,99 *л* воды и 10 *г* HCOOH помещают в автоклав и при начальном давлении H_2 60 *ат* нагревают за 110 мин. до 240°. После того как давление достигнет 132 *ат*, нагревание прекращают, при наружном охлаждении током воздуха перемешивают еще 4 часа, пока т-ра не упадет до 70° и через ~ 12 час. фракционируют в вакууме, выход I 49,1%, т. пл. 69—70° (из петр. эф.). Кроме того, при 140—192°/2 *мм* собирают маслянистый диол, выход 6%. 60,4 *г* I нагревают в вакууме с 12 *г* KOH в присутствии 5 *г* гидрохинона (100°, 30 мин.) и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 82—84°/12 *мм*. После вторичной перегонки выход II 92,1%, $n^{20}D$ 1,5380. Во избежание быстрой полимеризации перегонку II следует производить в присутствии гидрохинона. Р-цию II с аминами проводят в присутствии небольшого кол-ва CH_3COOH. Получены следующие ПП (указан амин, выход в % после нагревания 4 часа при т-ре 140°, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, в квадратных скобках указаны выход соединения типа III в %, т. кип. в °С/*мм* и $n^{20}D$): *н*-$C_3H_7NH_2$ (кипячение 4,5 часа), 34,4, 144/12, 1,5049 [11, 172/0,4, 1,5307]; *н*-$C_4H_9NH_2$ (кипячение 5 час.), 34, 158—160/12, 1,5014 [15,6, 191,5—193/1, 2, 1,5261]; $(CH_3)_2CH(CH_2)_3NH_2$ (кипячение 5 час.), 35, 172—174/12; 1,4943; $C_6H_5NH_2$, 57,8, 141—146/0,4, 1,5866; *о*-анизидин, 26,3, 155—156/0,3, 1,5780; бензиламин, 53,5, 149—153/0,4, 1,5570 [11,7, 212—214/0,5, 1,5624]; α-нафтиламин, 63,8, 190—194/0,4, 1,6389; (*н*-$C_3H_7)_2NH$, 60, 156—158/12, 1,4922; (*н*-$C_4H_9)_2NH$, 42,2, 172—175/14, 1,4890; $C_6H_5NHCH_2$-C_6H_5, 38,6, 198/0,8, 1,6034; пиперидин, 63,7, 165—167/15, 1,5208; морфолин, 69,5, 166—167,5/10, 1,5205. Г. Браз

70871. **Алкил- и алкенилпиридины. III. Пиридиновые сульфоны $(2\text{-}C_5H_4N)CH_2SO_2R$ и некоторые простые производные серы с 2-пиридилметиловым радикалом. Марушевская-Вечёрковская, Михальский** (Alkilo i alkenylopirydyny. III. Sulfony pirydynowe $(2\text{-}C_5H_4N)CH_2SO_2R$ i niektóre proste pochodne siarki z rodnikiem 2-pirydylometylowym. Maruszewska-Wieczorkowska Elżbieta, Michalski Jan), Roczn. chem., 1957, **31**, № 2, 543—551 (польск., рез. англ.)

Конденсацией $NaSO_2R$, C_6H_5SNa, KSCN, KCN и NH_2CSNH_2 с $R'CH_2Cl$ (**I**), где R' =пиридил-2, получены соответственно $R'CH_2SO_2R$ (**II**), $R'CH_2SC_6H_5$ (**III**), $R'CH_2SCN$ (**IV**), $R'CH_2CN$ (**V**) и $R'CH_2SC(=NH)NH_2$ (**VI**). При взаимодействии **V** с H_2S и гидролиза **VI** получены $R'CH_2CSNH_2$ (**VII**) и $R'CH_2SH$ (**VIII**). К кипящему р-ру 400 *г* NaOH в 1,5 *л* воды прибавляют по каплям 604 *г* 2-пиридилметилацетата, кипятят 30 мин. и извлекают $CHCl_3$ (600 *мл* × 3), получают 2-пиридилметиловый спирт (**IX**), выход 220 *г*, т. кип. 112—113°/14 *мм*. К 131 *г* $SOCl_2$ в 500 *мл* C_6H_6 прибавляют при ⩽10° р-р 109 *г* **IX** в 200 *мл* C_6H_6 и перемешивают при ~20° 1 час; получают хлоргидрат **I** (**X**), выход 98%, т. пл. 127° (возгонка). **I** получают растворением **X** в воде, подщелачиванием Na_2CO_3 и извлечением C_6H_6, т. кип. 78—80°/15 *мм*. К нагретому на водяной бане р-ру 16,25 *г* KCN в 20 *мл* воды прибавляют р-р 16,4 *г* **X** (в 40 *мл* спирта, нагревают 1 час, фильтрат упаривают в вакууме и остаток извлекают C_6H_6 (30 *мл* × 3); получают **V**, выход 75%, т. кип. 84—85°/1 *мм*, $n^{30}D$ 1,5205. К р-ру C_2H_5ONa (из 4,6 *г* Na и 50 *мл* спирта) прибавляют р-р 33 *г* C_6H_5SH в 80 *мл* C_6H_6, прибавляют по каплям при размешивании и охлаждении 50 *мл* р-ра **I** в C_6H_6, через 30 мин. фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, к остатку прибавляют 50 *мл* 1%-ного NaOH и извлекают C_6H_6 (50 *мл* × 3); получают **III**, выход 89%, т. кип. 97—98°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,6259; пикрат, т. пл. 124—125°. Смесь 20 *мл* р-ра **I** в C_6H_6 (из 0,05 моля **X**) и 9,9 *г* $C_6H_5SO_2Na$ в 200 *мл* спирта кипятят 5 час., фильтрат упаривают в вакууме, прибавляют 50 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3 и извлекают $CHCl_3$ (70 *мл* × 3), получают **II** ($R = C_6H_5$) (**IIa**), выход 75%, т. пл. 113°; пикрат, т. пл. 214—216° (разл.). Аналогично получают следующие **II** (указаны R, выход в %, т. пл. в °С, т. пл. в °С пикрата): C_2H_5, 97, 105, 183—185 (разл.); 4-$CH_3C_6H_4$, 96, 155, 197—198 (разл.); 4-$CH_3CONHC_6H_4$ (**IIб**), 80, 196, 229—230 (разл.). К р-ру 5 *г* **III** в 20 *мл* CH_3COOH прибавляют 20 *мл* 27%-ной H_2O_2; получают **IIa**, выход 90%. Смесь 1 *г* **IIб** и 10 *мл* 20%-ной HCl нагревают 2 часа, разбавляют 50 *мл* воды и нейтрализуют насыщ. р-ром $NaHCO_3$; получают **II** ($R = 4\text{-}NH_2C_6H_4$), выход ~ 100%, т. пл. 199°. К кипящему р-ру 15,2 *г* NH_2CSNH_2 в 200 *мл* спирта прибавляют 40 *мл* р-ра **I** в C_6H_6 (из 36 *г* **X**), кипятят 3 часа, упаривают и прибавляют 500 *мл* C_6H_6; получают хлоргидрат **VI**, выход 95%, т. пл. 152°. Смесь 25 *г* последнего и 150 *мл* 10%-ного NaOH нагревают 30 мин., ней-

трализуют CH_3COOH и извлекают C_6H_6 (50 *мл* × 3); получают **VIII**, выход 52%, т. кип. 102°/20 *мм*, 57—58°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5758; пикрат. т. пл. 163—164° (разл.). К кипящему р-ру 20 *г* KSCN в 200 *мл* ацетона прибавляют 30 *мл* р-ра **I** в C_6H_6 (из 32,8 *г* **X**), нагревают 2,5 часа, фильтрат упаривают и к остатку прибавляют 500 *мл* C_6H_6; получают **IV**, выход 84%, т. кип. 77—78°/0,2 *мм*, т. пл. 25—28°, $n^{25}D$ 1,5751; пикрат, т. пл. 165—167° (разл.). Смесь 5,9 *г* **V**, 70 *мл* насыщ. спирт. р-ра NH_3 и 50 *мл* спирта насыщают при ~ 0° H_2S, оставляют на 1 неделю и упаривают; получают **VII**, выход 80%, т. пл. 90°; пикрат, т. пл. 160° (разл.). Сообщение II см. РЖХим, 1958, 4692 J. Wolf

70872. Исследование активности алкильных групп гетероциклических соединений и их функциональных производных. II. Окисление алкилпиридинов и алкилхинолинов двуокисью селена. Ерхель, Хейдер (Untersuchungen zur Reaktivität von Alkylgruppen heterocyclischer Verbindungen und ihrer funktionellen Derivate. II. Oxydation von Alkyl-puridinen und Aldyl-chinolinen durch Selendioxyd. Jerchel Dietrich Jerchel, Heider Joachim), Liebigs Ann. Chem., 1958, 613, № 1-3, 153—170 (нем.)

2- и 4-метил-(**I, II**), 2- и 4-этил-, а также 2,4- и 2,6-диметил-(**III, IV**)-пиридины окисляются 1,5 моля SeO_2 в диоксане, C_5H_5N, 3-метилпиридине (**V**) или изохинолине (20—120 мин., 90—115°) в пиридинкарбоновые-2 и -4 (**VI, VII**) и пиридинкарбоновые-2,4 и -2,6 к-ты; с наибольшей скоростью р-ция идет в хинолине; с наименьшей — в диоксане. **V** и 3,5-диметилпиридин (**VIII**) не окисляются в этих условиях; из 2,5-диметил- и 2-метил-5-этилпиридинов образуются 5-метил-[т. пл. 168—169° (из воды)] и 5-этилпиридинкарбоновые-2 к-ты; из 2,4,6-триметилпиридинкарбоновой-3,5 к-ты с 4,5 моля SeO_2 при 100° образуется пиридинпентакарбоновая-2,3,4,5,6 к-та, т. разл. 216—219° (из воды), получаемая в зависимости от среды в виде пиридиновой [т. разл. 188—191° (из воды)], изохинолиновой (т. разл. 140—145°) или 3-метилпиридиновой (т. разл. 112—113°) солей; 4-CH_3-группа в алкилпиридинах окисляется легче и быстрее 2-CH_3-группы, что подтверждается тем, что 2,4,6-триметилпиридин, окисляющийся 4,5 моля SeO_2 в C_5H_5N при 117° в пиридинтрикарбоновую-2,4,6 к-ту, превращается при 90° в 2,6-диметилпиридинкарбоновую-4 к-ту, т. пл. 278—279° (из разб. сп.); аналогично этому **III** окисляется при 90° в 2-метилпиридинкарбоновую-4 к-ту, т. пл. 293—294° (из разб. сп.), 2-, 3- и 4-метилхинолины ведут себя аналогично **I, II** и **V**; 3-метилхинолин окисляется SeO_2 в изохинолинкарбоновую-3 к-ту, т. пл. 171° (из воды). 2- и 4-ацетилпиридины также окисляются SeO_2 в диоксане или C_5H_5N в **VI** и **VII**, а 3-ацетилпиридин (**IX**) в пиридил-3-глиоксиловую к-ту (**X**) [выход 69%, т. пл. 178—179° (из сп.); фенилгидразон (ФГ), т. пл. 173—174° (из разб. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 255—256° (из разб. сп.)], образующуюся также при окислении N-окиси **IX** SeO_2 в C_5H_5N; строение **X** подтверждено превращением при нагревании (1 час, 100°) с малоновой к-той (**XI**) в C_5H_5N в 2-(пиридил-3)-яблочную к-ту, выход 66%, т. пл. 217—218° (из разб. CH_3OH); при окислении **X** 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH образуется N-окись пиридинкарбоновой-3 к-ты, выход 58%, т. пл. 255—256°. Ацетофенон аналогично **IX** окисляется избытком SeO_2 в кипящем C_5H_5N в фенилглиоксиловую к-ту, выход 48%, т. пл. 59—61° (из эф.). N-окиси **V, VIII** и 4-нитро-3-метилпиридина не окисляются в сходных условиях; N-окись **II** окисляется 1,5 моля SeO_2 в C_5H_5N (1,5 часа, 119°) в N-окись **VII**, выход 66%, т. пл. 264—266°, и незначительное кол-во **VII**, а 1 молем SeO_2 в диоксане (7 час., 101°) в **VII**, выход 62%; N-окись **I** с 1—1,5 моля SeO_2 в пиридине (4 часа, 117°) дает N-окись пиридин-2-альдегидгидрата (**XII**), выход 59%, т. пл. 78—80° (из C_6H_6), R_f 0,55 (*втор*-C_4H_9OH : HCOOH : вода, 7,5 : 1,5 : 1); оксим, т. пл. 214—215° (из воды); ФГ, т. пл. 226—227° (из CH_3OH); по-видимому, **XII** существует в виде внутрикомплексного соединения, что препятствует его дальнейшему окислению в N-окись **VI**; при нагревании с **XI** в C_5H_5N из **XII** образуется N-окись пиридин-2-акриловой к-ты, выход 70%, т. пл. 257—258° (разл.; из разб. сп.); в диоксане при 102° N-окись **I** окисляется 1 молем SeO_2 в **VI**, выход 16%, и **XII**, выход 19%. В согласии с приведенными данными из N-окиси **III** в кипящем C_5H_5N (6—7 час.) при 2,5 моля SeO_2 получается N-окись пиридин-2-альдегид-4-карбоновой к-ты, выход 43%, т. пл. 222—223° (разл.; из CH_3OH-этилацетата); ФГ, т. пл. 275—276° (из CH_3OH); из N-окиси 2,5-диметилпиридина получается N-окись-5-метилпиридин-2-альдегида, выход 66%, т. пл. 164,5—165,5° (из бзл.); оксим, т. пл. 288—229° (из воды); ФГ, т. пл. 230—232° (из CH_3OH), образующий с **XI** N-окись 5-метилпиридинакриловой-2 к-ты, выход 55%, т. пл. 245° (из разб. сп.); N-окись **IV** дает в тех же условиях N-окись пиридин-2,6-диальдегида, выход 58%, т. пл. 187—188° (из воды); оксим, т. пл. 215—216° (из воды); ФГ, т. пл. 286—287° (из водн. CH_3OH), образующий с **XI** N-окись пиридиндиакриловой-2,6 к-ты, т. пл. 281—282° (разл.; из водн. CH_3OH). Хлорбутилаты (ХБ) **I** и **II**, т. пл. 151—153° (из ацетона), сравнительно легко окисляются SeO_2 в диоксане или C_5H_5N в ХБ **VI** и ХБ **VII**; ХБ **V** не изменяется в сходных условиях. 5 *г* ХБ **I** и 4,48 *г* SeO_2 в 30 *мл* диоксана нагревают 1,5 часа при 100°, фильтруют, р-р концентрируют, остаток кипятят с CH_3CN и осаждают эфиром ХБ **VI**, превращаемый в пикрат, т. пл. 164—165°. 5 *г* ХБ **II**, 4,48 *г* SeO_2 и 35 *мл* C_5H_5N нагревают 20 мин. при 117°, фильтруют, отгоняют C_5H_5N с паром, р-р концентрируют и получают ХБ **VII**, выход 72%, т. пл. 226—227° (из CH_3CN); пикрат, т. пл. 165—166° (из CH_3OH). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 34489. Л. Щукина

70873. Потенциальные трипаноцидные средства. Действие полиметилендигалогенидов на 4-аминохинальдин. Остин, Поттер, Тейлор (Potential trypanocides. The action of polymethylene dihalides on 4-aminoquinaldine. Austin W. C., Potter M. D., Taylor E. P.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1489—1498 (англ.)

В поисках трипаноцидных средств синтезированы соли полиметилен-*бис*-(4-аминохинальдиния) (**I**). Из них **I** (n = 10, X = J) довольно активен против *Trypanosoma congolense* и обладает мощным антибактериальным и противогрибковым действием (соответствующая хлористая соль поступает в продажу под названием «Dequadin»). **I** (n = 6, X = J) (**Ia**) оказался очень активным против *T. congolence* в эксперименте на мышах, однако после очистки активность резко упала и, как выяснилось, была вызвана примесью йодгидрата

$R(CH_2)_nR\ 2X^-$ I; $R(CH_2)_nNHR'\cdot HJ\ J^-$ II; $R(CH_2)_nN(CO)_2C_6H_4$-о J^- X; R = 4-амино-2-метилхинолиний (структурная формула); R′ = хинальдинил-4

(ЙГ) йодистого 4-амино-1-[6-(хинальдинил-4)-аминогексил]-хинальдиния (**II**, n = 6) (**IIa**). Соответствующий **IIa** хлоргидрат (ХГ) хлористой соли («Tozocide»), как показали предварительные испытания в Африке при трипанозомной инфекции крупного рогатого скота, обладает высокой терапевтич. активностью 17,4 *г* $J(CH_2)_{10}J$, 16 *г* 4-аминохинальдина (**III, IV** хинальдин) и 150 *мл* 4-метилпентанола-2 (**V**) кипятят 72 часа и получают 14,3 *г* **I** (n = 10, X = J), т. пл. 308—309° (разл.; из CH_3OH). Аналогично из $Br(CH_2)_{10}Br$ синтезируют **I** (n = 10, X = Br), т. пл. 326—327° (разл.; из CH_3OH-сп.). При проведении р-ции в спирте выделен

только бромгидрат (БГ). **III.** Двойным разложением получены следующие **I** (*n* = 10) (приведены значения X и т. пл. в °C): NO_3, 299—301 (разл.; из сп.-эф.); Cl, 326 (разл.; из сп.); ClO_4, 282—284 (разл.; из CH_3OH-сп.). Кипячением в $CH_3COC_2H_5$ (100—450 час.) синтезированы **I** (X = J) [указаны значения *n* и т. пл. в °C (разл.)]: 4, 340—341 (из CH_3OH-сп.); 5, 293—294 (из CH_3OH-сп.); 7, 297 (из сп.); 8, 294—295 из сп.); 9, 288—289 (из сп.); 12, 291—292 (из CH_3OH-сп.); 14, 266—267 (из сп.-эф.), соответствующий динитрат, т. пл. 239—241° (разл.; из сп.-эф.); 16, 253—255 (из сп.); 18, 253—254 (из сп.-эф.); 20, 241—242 (из сп.). 4-оксагептаметилен-*бис*-(4-аминохинальдиниййодид), т. пл. 317—318° (из сп.). При конденсации 3,5 *г* $J(CH_2)_6J$ с 4,2 *г* **III** в 35 *мл* **V** (кипячение, 156 час.) образовалось 6,4 *г* в-ва, из которого кипящей водой извлечено ~15% ЙГ **III.** Из нерастворимой в воде части осадка путем дробной кристаллизации из смеси CH_3OH со спиртом выделено ~70—75% **Ia** [т. пл. 296—297° (разл.); соответствующий перхлорат, т. пл. 263—265° (разл., из CH_3OH-сп.); пикрат, т. пл. 266—268° (из водн. ацетона)] и ~10—15% **IIa,** т. пл. 287—289° (разл.; из сп.-ацетона). Конденсация **III** с $J(CH_2)_6J$ в $CH_3COC_2H_5$ приводит, помимо трех названных в-в, также к образованию йод-6-йодгексилата **III** (**IIIa**), т. пл. 202° (из сп.-CH_3OH). **IIIa** получается при кипячении **III** в $CH_3COC_2H_5$ с 3 молями $J(CH_2)_6J$; с 3 молями $J(CH_2)_3J$ **III** дает йод-3-йодпропилат **III** (**IIIб**), т. пл. 230—231° (из сп.). Из **IIIб** при обработке CH_3NH_2 в CH_3OH (~20°, 6 недель) образуется 4-метилазагептаметилен-*бис*-(4-аминохинальдиниййодид), т. пл. 282° (разл.; из CH_3OH). Исходя из данных элементарного анализа **IIa,** для сравнения с ним синтезирован имеющий ту же эмпирич. ф-лу дийодгидрат N,N′-ди-(хинальдинил-4)-гексаметилендиамина (**VI, VIa** основание). Однако **VI** оказался совершенно отличным от **IIa.** 2,2 *г* 4-хлор-**IV** и 0,66 *г* $H_2N(CH_2)_6NH_2$ нагревают 3 часа при т-ре ~100° и 8 час. при 165°, растворяют в воде, подкисленной HCl, и высаливают NaCl дихлоргидрат **VIa,** из которого выделяют **VIa,** т. пл. 210—211° (из водн. сп.), **VI,** т. пл. 338—340° (из CH_3OH-сп.). Дийодгидраты гомологов **VIa**; тетраметиленового, т. пл. 305—306° (из CH_3OH-сп.), декаметиленового, т. пл. 258—260° (из CH_3OH-эф.); основание последнего, т. пл. 178—179° (из водн. сп.). Для доказательства строения **IIa** синтезирован другим путем. 159 *г* 5-хлорпентилацетата, 151 *г* NaJ и 1,1 *л* ацетона кипятят 34 часа и полученный неочищ. 5-йодпентилацетат в 300 *мл* спирта кипятят 5 час. с 70 *г* KCN в 90 *мл* воды. Выход 5-цианпентилацетата 88 *г*, т. кип. 135—137°/12 *мм*. 25,6 *г* последнего и 25 *мл* жидкого NH_3 в присутствии скелетного Ni быстро нагревают в автоклаве до 140° при начальном давлении H_2 75 *ат*, перемешивают до охлаждения, к фильтрату прибавляют спирт. HCl и воду, водн. слой отделяют, приливают 200 *мл* 20%-ного NaOH и кипятят 1 час. Получают 15,8 *г* 6-аминогексанола (**VII**), т. кип. 126—127°/14 *мм*, т. пл. 52—54°. Если неочищ. продукт гидрирования не гидролизовать и непосредственно перегнать, получается смесь **VII** и ацетата **VII** (**VIIa**), т. кип. 111—113°/11 *мм*. Гидролиз **VIIa** действием HJ (*d* 1,94) с последующей нейтр-цией и подкислением спирт. HCl приводит к ХГ $H_2N(CH_2)_6J$, т. пл. 118—119° (из ацетона-эф.). 2 *г* **VII** и 3 *г* 4-хлор-**IV** нагревают до 167°, после чего т-ра самопроизвольно поднимается до 260°. По охлаждении смесь нагревают 30 мин. при 165—170°, растворяют в спирте, выливают в 2 н. NaOH и получают 3,3 *г* N-(6-оксигексил)-**III,** т. пл. 134—136° (из бзл.). Нагреванием 4-хлор-**IV** с $CH_3(CH_2)_5NH_2$ в трубке (160°, 3 часа) получают N-гексил-**III,** т. пл. 119—121° (из петр. эф.). 4 *г* N-(6-оксигексил)-**III** кипятят 2 часа с 8 *мл* HJ (*d* 1,94); выход ЙГ N-(6-йодгексил)-**III** 5 *г*, т. пл. 132—134° (из сп.). 3 *г* последнего, 3 *г* **III** и 60 *мл* **V** нагревают 48 час. при 110—120° и из реакционной смеси выделяют 0,2 *г* **IIa.** 11,1 *г* *o*-$C_6H_4(CO)_2NK$ и 81 *г* $J(CH_2)_6J$ нагревают 24 часа при 140—150°, растворяют в эфире, фильтрат упаривают, отделяют 0.3 *г* фталимида (**VIII**), отгоняют в вакууме избыток $J(CH_2)_6J$, остаток растирают с петр. эфиром и получают 14,5 *г* N-6-йодгексил-**VIII** (**VIIIa**), т. пл. 76° (из сп.). Аналогично получены N-ω-йодалкил-**VIII** [указаны йодалкильный остаток и т. пл. в °C (из сп.)]: JC_4H_8, 87—89; JC_5H_{10}, 73—75; JC_7H_{14}, 42—43; JC_8H_{16}, 63—64; JC_9H_{18}, 48—50; $JC_{10}H_{20}$, 64—65; $JC_{13}H_{26}$, 60—62. Так как избыток полиметилендийодида трудно удалить, в некоторых случаях последний брали для конденсации без избытка. При этом образовывалось значительное кол-во α,ω-дифталимидоалкана (**IX**), бóльшая часть которого выделялась по охлаждении эфирного фильтрата. N-ω-йодалкил-**VIII,** еще содержавший остатки **IX,** применяли для следующей стадии без дополнительной очистки. В указанных условиях синтезированы N-ω-йодалкил-**VIII** (указаны йодалкильный остаток и т. пл. в °C): $JC_{14}H_{28}$, ~71—73; $JC_{16}H_{32}$, ~68—70; $JC_{18}H_{36}$, ~74—76; $JC_{20}H_{40}$, ~74—76. Получены **IX** [указаны алкан и т. пл. в °C (из сп.)]: гексадекан, 116—117: октадекан, 117—118; эйкозан, 114—116. 5,18 *г* **III,** 11,7 *г* **VIIIa** и 50 *мл* $CH_3COC_2H_5$ кипятят 300 час. и отделяют 9,8 *г* (**X,** *n* = 6) (**Xa**), т. пл. 229—230° (из сп.-CH_3OH). **Xa** получен также нагреванием (~100°, 1 час) **IIIa** с *o*-$C_6H_4(CO)_2NK$ в $HCON(CH_3)_2$; соответствующий **Xa** перхлорат имеет т. пл. 223—225° (из CH_3OH). Аналогично **Xa** (кипячение 100—450 час.) синтезированы **X** [указаны *n* и т. пл. в °C (из сп.)]: 3, 260—262 (из CH_3OH-сп.); 4, 263—264; 5, 236—238; 7, 170—172; 8, 238—240; 9, 174—176; 10, 189—191, соответствующий бромид, т. пл. 205—207° (из сп.), нитрат, т. пл. 170—172° (из сп.); 13, 142—144; 14, 155—156; 16, 155—157; 18, 151—152; 20, 144—146. 6,18 *г* **Xa,** 60 *мл* CH_3OH и 0,66 *г* 96%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ кипятят 1 час, прибавляют 15 *мл* воды, CH_3OH отгоняют в вакууме, остаток нагревают 1 час с 15 *мл* конц. HCl (~100°), фильтрат упаривают, остаток растворяют в воде, приливают конц. р-р NaOH и выделившееся масло обрабатывают 6 *мл* насыщ. р-ра NaJ. Полученное масло медленно нагревают с 1,95 *г* 4-хлор-**IV** в 7,5 *мл* CH_3OH до 160° с отгонкой р-рителя, выдерживают 1 час при 160—170°, остаток растирают с теплым р-ром 15 *г* NaJ и 7,5 *мл* конц. HCl в 22,5 *мл* воды, осадок растворяют в 300 *мл* CH_3OH, обрабатывают 7,5 *г* NaJ, кипятят 10 мин. и из фильтрата выделяют 4,3 *г* **IIa. IIa** получен также конденсацией неочищ. йодистого 4-амино-1-(6-аминогексил)-хинальдиния (**XI**) с 4-хлор-**IV** в феноле (кипячение, 1,5 часа) с последующим выливанием в р-р NaJ в ацетоне. Таким же образом проводилась конденсация **XI** с 4-метокси-, 4-фенокси-, 4-*o*-толилокси-[т. пл. 71—72° (из водн. сп.)] и 4-(2,4-ксилилокси)-**IV,** т. кип. 138°/0,1 *мм*, т. пл. 86—87 (из водн. сп.). Получены следующие соответствующие **IIa** соли: ХГ хлорида, т. пл. 297—298° (разл.; из сп.-ацетона); азотнокислая соль нитрата, т. пл. 263—264° (разл.; из CH_3OH-сп.); хлорнокислая соль перхлората, т. пл. 224—226° (разл.; из сп.-CH_3OH). При смешении спирт. р-ра **IIa** с водн. р-ром Na- или NH_4-соли следующих соединений получены соответствующие соли (неочищ.): с 2,2′-диокси-1,1′-динафтилметандикарбоновой-3,3′ к-той, т. пл. > 300°; с 4,4′-диаминостильбендисульфокислотой-2,2′, т. пл. > 300°; с сурамином, спекание при 270° с медленным разложением. Синтезированы **II** [указаны *n* и т. пл. в °C (разл.)]: 4, 311—312 (из CH_3OH-сп.); 5, 264—266 (из CH_3OH-сп.); 7, 155—157 (из сп.-ацетона-эф.); 8, 251—253 (из сп.-ацетона); 9, 190—192 (из сп.-ацетона-эф.); 10, 208—210 (из сп.-ацетона); 14, 220—222 (из сп.-ацетона-эф.); 16, 194—195 (из сп.-ацетона-эф.); 18, 186—188 (из CH_3OH-ацетона-сп.); 20,

172—174 (из сп.-ацетона-эф.), 5 *г* IIa кипятят 3 часа с 5 *г* K_2CO_3 в 200 *мл* CH_3OH и 200 *мл* воды, затем прибавляют 50 *г* NaJ, кипятят еще 5 мин. и получают 4,4 *г* смолистого осадка, из которого выделяют йодистый 4-амино-1-[6-(хинальдинил-4)-аминогексил]-хинальдиний, начало разложения 132—134° (из сп.-ацетона), йодметилат, т. пл. 282—284° (из CH_3OH сп.), йодэтилат, т. пл. 219—221° (разл., из CH_3OH); йодбутилат, т. пл. 252—254° (разл.; из сп.-эф.). 2 *г* III кипятят с 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 9 *мл* пиридина (8 час.), выливают в ледяную воду и подщелачивают NH_4OH; выход 4-ацетамидо-IV 2,25 *г*, т. пл. 162—164° (дигидрат, из бзл.): ХГ III, т. пл. 346—347° (разл.; из сп.); БГ, т. пл. 335—336° (разл., из CH_3OH-сп.); ЙГ, т. пл. 282—283° (разл.; из сп.). Конденсацией $J(CH_2)_nJ$ с изохинолином (избыток 50%) в C_6H_6 синтезированы полиметилен-*бис*-(изохинолиниййодиды) (указано число CH_2-групп в цепи и т. пл. в °С): 3, 251—253 (разл.; из CH_3OH-сп.); 4, 247—249 (разл.; из CH_3OH) 5, 190—191 (из сп.); 6, 233—234 (из CH_3OH-сп.); 7, 216—217 (из сп.). Трипаноцидная активность этих соединений в эксперименте на мышах оказалась невысокой. Вопреки появившимся указаниям (РЖХим, 1958, 28790) VI мало активен против *T. congolense* и *T. rhodesiense*. Исследование блокирующего действия некоторых X на нервномышечную проводимость показало, что Xa в ~ 2 раза слабее (+)-тубокурарина. Г. Браз

70874. Синтез и превращения N-фенилхинолиний-перхлората. Пилюгин Г. Т., Гуцуляк Б. М., Научн. ежегодник Черновицк. ун-та, 1956 (1957), **1**, № 2. 224—226

Циклизацией 8,5 *г* дифениламина с 1,5 *г* параформа и 1,2 *г* паральдегида в смеси 5 *мл* конц. HCl и 5 *мл* диоксана (6 час., 100°, в запаянной трубке) с последующей обработкой спирт. извлечения насыщ. водн. р-ром перхлората калия получен N-фенилхинолинийперхлорат (I), выход 23%, т. пл. 276—278° (из воды). Конденсацией I с соответствующими четвертичными солями синтезированы следующие изоцианиновые красители (приведены заместитель в монометинцианинперхлорате, максимум поглощения в *мμ*): (1-фенилхинолин-4)-(3-этилбензтиазол-2), 544; (1-фенилхинолин-4)-(3-фенилбензтиазол-2), 555; (1-фенилхинолин-4)-(1-этилхинолин-2), 566, (1-фенилхинолин-4)-(1-фенилхинолин-2), 565, и (1-фенилхинолин-4)-(1-фенил-5,6-бензохинолин-2), 585. Л. Яхонтов

70875. 2-метил-3-(γ-хлоркротил)-4-окси-6-аминохинолин и его некоторые производные. Гюльбудагян Л. В., Калдрикян М. А., Гитакан ашхатутюннер. Еревани амалсаран, Научн. тр. Ереванск. ун-т, 1957, **60**, 67—72 (арм.; рез. русск.)

2-метил-3-(γ-хлоркротил)-4-окси-6-аминохинолин (I) синтезирован с целью определения его биологич. активности. Из α-(γ-хлоркротил)-ацетоуксусного эфира и *п*-аминоацетанилида получили эфир α-(γ-хлоркротил)-β-(*п*-ацетаминофениламино)-кротоновой к-ты (II). В среде нейтр. р-рителя при 240° II циклизовали в 2-метил-3-(γ-хлоркротил)-4-окси-6-ацетаминохинолин (III), который деацетилировали нагреванием в 17%-ной HCl; полученный хлоргидрат переведен обработкой NH_3 в I. III метилирован в 2-метил-3-(γ-хлоркротил)-4-метокси-6-ацетаминохинолин, который деацетилирован до 2-метил-3-(γ-хлоркротил)-4-метокси-6-аминохинолина. О. Михайлова

70876. Изыскание противораковых соединений в ряду производных акридина. I. Производные 1-бром-7-метоксиакридина. Ледуховский, Боровский, Ледуховский, Гавле, Моравский (Poszukiwanie związków przeciwnowotworowych w grupie pochodnych akrydyny. I. Pochodne 1-bromo-7-metoksyakrydyny. Ledóchowski Zygmunt, Borowski Edward, Ledóchowski Andrzej, Gawle Kazimierz, Morawski Bohdan), Roczn. chem., 1958, **32, № 1,** 147—150 (польск.; рез. англ.)

Синтезированы следующие новые производные 1-бром-7-метоксиакридина: 1-бром-7-метокси-9-хлоракридин, 1-бром-7-метокси-9-феноксиакридин, 1-бром-7-метокси-9-(N,N-диметилгидразино)-акридин, 1-бром-7-метокси-9-(2′-диметиламиноэтиламино)-акридин, 1-бром-7-метокси-9-(3′-диметиламинопропиламино)-акридин, 1-бром-7-метокси-9-(4′-диметиламинобутиламино)-акридин, 1-бром-7-метокси-9-(5′-диметиламинопентиламино)-акридин, 1-бром-7-метокси-9-(4′-диметиламиноциклогексиламино)-акридин, 1-бром-7-метокси-9-(4′-диметиламиноанилино)-акридин. Все эти соединения идентифицированы, шесть из них обладают ингибирующим действием на *Sarcoma Croockeri*. Из резюме авторов

70877. Исследование в области химии гетероциклов. XXXII. Ди- и полигалоидопроизводные 9-фенилакридина с положением галоидов в различных бензольных ядрах. Коншин М. Е., Петюнин П. А., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 974—978

Реакцией *п*-ClC_6H_4MgBr с метиловым эфиром антраниловой к-ты (I) или соответствующими галоидопроизводными I синтезированы с 47—96%-ными выходами (в скобках указаны т. пл. в °С) 4′,4″-дихлор-[116—117 (из бзн.); пикрат (ПК), 200], 4′,4″,5-трихлор-[183—185 (из сп.)], 3,5,4′,4″-тетрахлор-[148—149 (из сп.)], 5-бром-4′,4″-дихлор-[193 (разл.; из сп.)] и 3,5-дибром-4′,4″-дихлор-[150—151,5 (из бзн.)]-2-аминотрифенилкарбинолы, циклизованные нагреванием 30 мин. в $C_6H_5NO_2$ в 3-хлор- [177—178 (из сп.); ПК, 231—233], 2,6-дихлор-[193—194 (из сп.); ПК, 261—263], 2,4,6-трихлор-[245—246 (из $C_6H_5NO_2$)], 2-бром-6-хлор-[205—207 (из сп.); ПК, 268 (разл.)] и 2,4-дибром-6-хлор-[254—255 (из толуола)]-9-(4-хлорфенил)-акридины. Сообщение XXXI см. РЖХим, 1958, 25163. Д. Витковский

70878. Синтез дигалоидозамещенных 5-аминоакридинов. Мунши, Дхолкия, Наргунд (Synthesis in dihalogenated 5-aminoacridine series. Munshi A. G., Dholkia P. M., Nargund K. S.), J. Indian Chem. Soc., 1958, **35**, № 2, 130—132 (англ.)

Для изучения связи между хим. строением и антималярийной активностью синтезированы 7-метокси-5-(4-диэтиламино-1-молибутил)-амино-(I), 7-метокси-5-(γ-пиперидинопропил)-амино-(II), 7-метокси-5-(γ-морфолинопропил)-амино-(III), 5-(γ-пиперидинопропил)-амино-(IV) и 5-(4-диэтиламино-1-метилбутил)-амино-2,3-дихлоракридин (V). 9 *г* 6-Br-3-$CH_3OC_6H_3$-COOH, 6 *г* плавленого K_2CO_3, 7 *г* 3,4-$Cl_2C_6H_3NH_2$ и 30 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$ кипятят 4 часа в присутствии 0,3 *г* Cu-порошка, отгоняют р-ритель с паром, остаток фильтруют и подкисляют; выход 3,4-$Cl_2C_6H_3NHC_6H_3(OCH_3$-4′)-COOH-2′ (VI) 6 *г*, т. пл. 187° (из CH_3COOH). 1 *г* VI кипятят с 3 *мл* $SOCl_2$ и 10 *мл* C_6H_6 и получают хлорангидрид VI (VIa), т. пл. 117° (из бзл.). 1 *г* VIa и 0,5 *г* $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3CH(CH_3)NH_2$ в 30 *мл* безводн. C_6H_6 кипятят 30 мин., приливают 3 *мл* $POCl_3$ и кипятят 6 час. По удалении C_6H_6 и $POCl_3$ из остатка выделяют дихлоргидрат (ДХГ) I, т. пл. 237° (из абс. сп.-ацетона). Аналогично получены (указаны в-во, т. пл. в °С ДХГ): II, 158; III, 238; IV, 254; V, 248. 5 *г* VI нагревают с 30 *мл* $POCl_3$ (110—115°, 3 часа), избыток $POCl_3$ отмывают петр. эфиром и осадок извлекают $CHCl_3$. Экстракт обрабатывают смесью NH_4OH со льдом, отгоняют $CHCl_3$ и путем дробной кристаллизации остатка из толуола выделяют с очень небольшим выходом 2,3,5-трихлор-(VII) и 3,4,5-трихлор-7-метоксиакридин (VIII), т. пл. соответственно 192 и 179° (из ацетона). Смесь изомеров образуется также при аналогичной циклизации 3,4-$Cl_2C_6H_3NHC_6H_4COOH$-2′, причем вместо

ожидаемого 2,3,5-трихлоракридина выделен 2,3-дихлоракридон. Нагреванием 1 *г* **VII** или **VIII** с 5 *г* C_6H_5OH (120°, 3 часа) синтезируют соответственно 2,3-дихлор- или 3,4-дихлор-5-фенокси-7-метоксиакридин, т. пл. 180° (из CH_3COOH) и 153°. Г. Браз

70879. **Псевдоазулены. Часть I. Некоторые производные циклопента-[b]-пирана. Б о й д** (pseudoAzulenes. Part I. Some derivatives of cyclopenta[b]pyran. B o y d G. V.), J. Chem. Soc., 1958, May, 1978—1982 (англ.)

Синтезированы 2-фенилбензо-[b]-циклопента-[e]-пиран (I) и 2,4,6-трифенил-(II) и 2-*трет*-бутил-4,6-дифенил-(III)-циклопента-[b]-пираны. **I—III** устойчивы к р-рам щелочей, разлагаются кипящей CH_3COOH, флуоресцируют подобно солям пириллия; их спектры сходны со спектрами 5,6-бензазулена (**IV**). Взвесь 3 *г* 3-фенил-5-салицилиденциклопентен-2-она в 50 *мл* CH_3COOH и 25 *мл* конц. HCl кипятят 10 мин., выливают в избыток воды и отделяют **I**, выход 91%, т. пл. 207—207,5° (из бзл.), перхлорат (ПХ), т. пл. 231° (разл.), или р-р 158 *мг* 3-фенилциклопентен-2-она (**V**), 1 моля салицилового альдегида, 2 капель пиперидина и 1 капли CH_3COOH в 5 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа и получают **I**, выход 41%. К р-ру 6,3 *г* фенилстирилкетона и 1 моля V в 45 *мл* эфира и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ постепенно добавляют при 0° 3 моля $FeCl_3$, кипятят 1,5 часа, оставляют на 12 час., приливают 30 *мл* CH_3COOH, продукт отделяют, растворяют в 120 *мл* ацетона, добавляют 2 *мл* р-ра $HClO_4$ и получают ПХ **II**, т. пл. 242° (разл.), из которого действием NaOH в спирте выделяют **II**, т. пл. 148,5° (из ацетона). Аналогично из *трет*-бутилстирилкетона синтезируют III, т. пл. 136,5—137,5°. Приведены кривые УФ-спектров, λ(макс.) и lg ε **I—IV**. Л. Щ.

70880. **Новое расширение цикла, вызванное перегруппировкой с орто-замещением при действии амида натрия в жидком аммиаке. Л е д н и с е р, Х а у с е р** (A novel ring enlargement involving the ortho substitution rearrangement by means of sodium amide in liquid ammonia. L e d n i c e r D a n i e l, H a u s e r C h a r l e s R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4449—4451 (англ.)

Осуществлена перегруппировка иона 1,1-диметил-2-фенилпиперидиния (I йодистая соль), при которой пиперидиновый цикл подвергся расширению с образованием соединения (II), содержащего новую 9-членную кольцевую систему с азотом. При окислении II действием $KMnO_4$ с выходом 55% получена фталевая к-та. Таким образом перегруппировка действительно связана с замещением ядра в орто-положении.

N—CH$_3$ II

Расширение цикла с образованием **II** доказано тем, что при восстановлении йодметилата **II** (**IIa**) по Эмде получен 1-диметиламино-5-(*о*-толил)-пентан (**III**), который был синтезирован встречным путем. Допущение, что продукт перегруппировки катиона **I** является 1-метил-2-(*о*-толил)-пиперидином (**IV**), отпадает, так как при плавлении смешанной пробы **IIa** и йодметилата **IV** (**IVa**) наблюдается значительная депрессия. По-видимому, перегруппировка, приводящая к **II**, облегчается благоприятной конформацией молекулы **I**, в которой CH_3-группа близка к орто-положению ароматич. ядра. 0,4 моля 2-фенилпиридина (**V**) и 88 *г* CH_3J оставляют на 3 дня при ~ 20°; выход йодметилата **V** (**Va**) 113,8 *г*; т. пл. 141—144° (из CH_3CN-эф.). 56,9 *г* **Va** гидрируют в 250 *мл* спирта над 1 *г* PtO_2 при 3,3—2,6 *ат* (1,5 часа) и получают 1-метил-2-фенилпиперидин, выход из двух опытов 41,8 *г*, т. кип. 103—109°/9 *мм*. Последний растворяют в 100 *мл* CH_3CN, обрабатывают 65 *г* CH_3J и приливают эфир; выход **I** в пересчете на **V** 68%, т. пл. 178—179,5° (из CH_3CN-эф.). 0,234 моля **I** прибавляют за 10 мин. к 0,46 моля $NaNH_2$ в 900 *мл* жидкого NH_3, перемешивают 1 час, нейтрализуют прибавлением 23 *г* NH_4Cl и по испарении NH_3 извлекают из остатка эфиром (~ 1 *л*) **II**, выход 83%, т. кип. 104—106°/4 *мм*, 95,5°/3 *мм*, $n^{24}D$ 1,5380; пикрат, т. пл. 169—170°. Действием CH_3J на II в CH_3CN при 0° получают **IIa**, выход 96%, т. пл. 223—225° (из CH_3CN). К горячему р-ру 0,034 моля **IIa** в 200 *мл* воды прибавляют за 50 мин. 276 *г* 5%-ной амальгамы Na, нагревают 24 часа при ~ 100° и извлекают эфиром **III**, выход 5,53 *г*, т. кип. 126—128°/5 *мм*; пикрат, т. пл. 108—109° (из сп.); йодметилат, т. пл. 125—126° (из CH_3CN). Для доказательства строения **III** к 0,12 моля 2-(*о*-толил)-пиридина (**VI**), синтезированного из *о*-$CH_3C_6H_4Li$ и C_5H_5N аналогично 2-фенилпиридину, прибавляют 0,21 моля CH_3J; выход йодметилата **VI** (**VIa**) 94% (неочищ.), т. пл. 199—200° (из CH_3CN-эф.). 0,109 моля **VIa** гидрируют в 200 *мл* спирта над 0,5 *г* PtO_2 при 4 *ат*, через 3,5 часа добавляют еще 0,5 *г* PtO_2 и по окончании р-ции выделяют **IV**, выход 75%, т. кип. 103—105°/4,5 *мм*, 98—99°/3,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,5280. Действием CH_3J на **IV** в CH_3CN получают **IVa**, выход 99%, т. пл. 206—208° (из CH_3CN-эф.). К горячему р-ру 0,05 моля **IVa** в 300 *мл* воды прибавляют за 1 час 400 *г* 5%-ной амальгамы Na, нагревают 26 час. при ~100° и получают III, выход 77%. Попытка осуществить перегруппировку катиона **IIa** в условиях, аналогичных указанным при получении **II**, привела к смеси в-в, которую не удалось разделить. Г. Браз

70881. **Новый синтез N-замещенных амидов тиокарбоновых кислот. Х ё й с г е н, В и т т е** (Eine neue Synthese von N-substituierten Thiocarbonsäure-amiden. H u i s g e n R o l f, W i t t e J o s e f), Chem. Ber., 1958, 91, № 5, 972—977 (нем.)

Бензолсульфонильные производные кетоксимов $RR'C{=}NOSO_2C_6H_5$ подвергают бекмановской перегруппировке в присутствии H_2S. Первоначально образующиеся при этом имидосульфонаты $R'C(OSO_2C_6H_5){=}{=}NR$ в результате тиолиза превращаются в тиоамиды R′CSNHR (**I**). Р-ция распространяется на алифатич., алициклич., ароматич. и жирно-ароматич. кетоны. Установлено, что у *анти*-алкиларилкетоксимов всегда мигрирует арил, у *н*-$C_5H_{11}C({=}NOH)CH_3$ мигрирует амильный радикал. 100 ммолей оксима ацетофенона (II кетон) в 50 *мл* пиридина обрабатывают при 0° 110 ммолями $C_6H_5SO_2Cl$, выдерживают 1 час при т-ре ~ 20° и пропускают ток безводн. H_2S. При этом начинается экзотермич. р-ция, во время которой т-ра не должна превышать 50°. Смесь оставляют на 5 час. под давлением H_2S, нагревают 1 час при 60° и получают **I** ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$), выход 72%, т. пл. 75—76° (из бзн.-бзл.). К 100 ммолям оксима циклогексанона (**III**) в 50 *мл* CH_2Cl_2 и 200 ммолях пиридина при охлаждении льдом с солью приливают за 15 мин. 110 ммолей $C_6H_5SO_2Cl$, через 15 мин. пропускают медленный ток безводн. H_2S, не допуская подъема т-ры выше 30—35°, оставляют на 12 час. под давлением H_2S при т-ре ~ 20° и выделяют из р-ра $CH_2(CH_2)_n$-C(S)NH (**IV** $n = 4$) (**IVa**), выход 84%, т. пл. 105,5—106,5° (из циклогексана-бзл.). При применении вместо пиридина $C_6H_5N(CH_3)_2$ или $(C_2H_5)_3N$ выход **IVa** составляет соответственно 74 и 32%, а при замене $C_6H_5SO_2Cl$ на CH_3SO_2Cl 66%. При перегруппировке **III** действием горячей конц. H_2SO_4 или 5%-ного олеума с последующим пропусканием H_2S на холоду образовался только капролактам. Синтезированы **I** (указаны R и R′, выход в %, т. пл. в °С): C_2H_5, C_2H_5, 64, — (т. кип. 84°/0,1 *мм*); *н*-C_5H_{11}, CH_3, 67, — (т. кип. 150—155°/12 *мм*); *п*-$CH_3C_6H_4$, CH_3, 71, 129—130; *п*-$CH_3OC_6H_4$,

CH_3, 83 (получен также из *n*-метокси-II; при применении пиколина взамен пиридина выход 69%), 114,5—115,5; *n*-ClC_6H_4, CH_3, 46, 139—140; *n*-BrC_6H_4, CH_3, 66, 153; 2,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, CH_3, 73 (при применении *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ выход 64%), 91—92 (из бзл.-лигр.); C_6H_5, C_2H_5, 58, 65—67; C_6H_5, *n*-C_5H_{11}, 71, 43—45 (из петр. эф.); нафтил-2, CH_3, 73, 147—149; C_6H_5, C_6H_5, 68, 100—101; *n*-$CH_3C_6H_4$, *n*-$CH_3C_6H_4$, 57, 166—167. Аналогично из 1,2-бензоциклогептен-1-она-3 получен 1,2-бензоциклогептенонтиоизоксим, выход 74%, т. пл. 162,5—163°. Р-цию $C_6H_5SO_2Cl$ с оксимами метоксизамещ. II проводили при т-ре —10°, с оксимами *n*-галоид-II при т-ре ~ 20°. Для завершения перегруппировки в последнем случае приходилось нагревать до 90°. Синтезированы IV (указаны исходный кетон, значение *n*, выход в %, т. пл. в °C): циклогептанон, 5, 74, 82—83; циклооктанон, 6, 82, 87,5—88; циклододеканон, 10, 73, 106,5—107 (из ацетона-воды); циклопентадеканон, 13, 76, 104—105. Получить I из *n*-нитро-II и IV из циклопентанона не удалось. Г. Браз

70882. **К превращению N-замещенных амидов карбоновых кислот в тиоамиды. Витте, Хейсген** (Zur Überführung N-substituierter Carbonamide in Thioamide. Witte Josef, Huisgen Rolf), Chem. Ber., 1958, **91**, № 5, 1129—1131 (нем.)

N-монозамещенные амиды карбоновых к-т RCONHR′ реагируют с $C_6H_5SO_2Cl$ в пиридине с образованием имидосульфонатов $RC(=NR')OSO_2C_6H_5$, которые при действии H_2S превращаются в тиоамиды RCSNHR′. Аналогичным образом реагируют и N-дизамещ. амиды. Предлагаемый метод дополняет недавно описанный синтез тиоамидов из кетоксимов (см. пред. реф.), но уступает ему по широте применения и выходам. 10 *г* пиперидона растворяют в 30 *мл* безводн. пиридина и 30 *мл* C_6H_6 и приливают за 30 мин. 14 *мл* $C_6H_5SO_2Cl$. Через 1 час пропускают умеренный ток безводн. H_2S, причем т-ра самопроизвольно поднимается до 68°. Реакционную смесь выдерживают под давлением H_2S еще 1 час и выделяют тиопиперидон, выход 68%, т. пл. 95—96° (из циклогексана). 15 *г* N-метилкапролактама нагревают в 50 *мл* пиридина с 16 *мл* $C_6H_5SO_2Cl$ (80°, 3 часа), охлаждают, пропускают ток H_2S, как указано выше, и выдерживают под давлением H_2S еще 3 часа при 70°. Выход N-метилтиокапролактама 75%, т. кип. 148—151°/12 *мм*, т. пл. 49—51° (из петр. эф.). Аналогично получены (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C): тиопирролидон, 44, 112—113; тиокапролактам, 29, 105—106; *n*-$CH_3OC_6H_4NHCSCH_3$, 40, 114—115; C_6H_5-$CSNHCH_3$, 37, 79; *n*-$CH_3OC_6H_4CSNHCH_3$, 38, 110—111; $C_2H_5CSN(C_2H_5)_2$, 29, — (т. кип. 115—116°/12 *мм*). Из *n*-$NO_2C_6H_4NHCOCH_3$, $HCON(CH_3)_2$, $C_6H_5N(CH_3)COCH_3$ и $C_6H_5N(CH_3)COC_6H_5$ не удалось получить соответствующие тиоамиды. Г. Браз

70883. **Аномальное поведение хлористого тетразолдиазония по отношению к некоторым арилгидразинам. III. Синтез некоторых бетаинов 3,5-диарил-1(тетразолил-5)(1Н)-тетразолия. Хоруиц, Гракаускас** (III. The anomalous behavior of tetrazolediazonium chloride toward some arylhydrazines: the synthesis of some 3,5-diaryl-1-(5′-tetrazolyl)(1H)tetrazolium betaines. Horwitz Jerome P., Grakauskas Vytautas A.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 4, 926—930 (англ.)

Сочетание хлористого тетразолдиазония (I) с хлоргидратами арилгидразинов *n*-$XC_6H_4NHNH_2 \cdot HCl$ (**II**; здесь и в других ф-лах **а** X = H, **б** X = Cl, **в** X = Br, **г** X = NO_2) в присутствии HCl приводит к 1-(тетразолил-5)-3-арилтетразенам NHN=NN=CN=NN$(NH_2)C_6H_4$-X-*n* (III а—г) и 1-(тетразолил-5)-3-арилтриазенам NHN=NN=CN=NNHC_6H_4X-*n* (IVа—г) с выходами 31—37% и 20% соответственно, вместо ожидаемой смеси азидов и аминов. Образование **IV** требует следующей последовательности р-ций: получение 1-(тетразолил-5)-4-арилтетразена, быстрое расщепление его на 5-азидотетразол и $H_2NC_6H_4X$-*n* и взаимодействия последнего с избытком **I**. Приводятся некоторые объяснения причины неожиданного образования **III** и **IV**. Конденсация **III** с ароматич. альдегидом приводит к 4-(RC_6H_4CH)-**III** (**V**), которые самопроизвольно или быстро при действии HNO_3 окисляются в бетаины 3,5-диарил-1-(тетразолил-5)(1Н)-тетразолия *n*-XC_6H_4NN=C(C_6H_4R)-N^+=N—C=NN=NN$^-$ (**VI**). Строение **VI** (X = H, R = C_6H_5) установлено расщеплением конц. HCl на смесь 5-окситетразола (выход 60%) и 2,5-дифенилтетразола (выход 98%). Из **IIа** и $C_6H_5N_2Cl$ в разб. HCl (0°, 30 мин.), экстрагируют эфиром фенилазид, выход 29%; из водн. слоя выделяют анилин в виде ацетанилида, выход 44%. К р-ру 0,08 моля гидрата 5-аминотетразола (**VII**) в 23 *мл* конц. HCl и 240 *мл* воды прибавляют по каплям при 0° 0,08 моля $NaNO_2$ в 50 *мл* воды, размешивают 10 мин. и медленно прибавляют к р-ру 0,08 моля **IIб** в 500 *мл* воды, через 15 мин. продукт отделяют, растворяют в 200 *мл* холодного 1%-ного NaOH и добавлением 150 *мл* 6 н. NaOH осаждают Na-соль **IIIб**, из которой разб. HCl выделяют **IIIб**, выход 35%, т. пл. 165°; из щел. р-ра при подкислении HCl получают **IVб**, выход 18%, т. пл. 132—134° (разл.; из эф.). **IVб** получают также из **VII** и *n*-$ClC_6H_4NH_2 \cdot HCl$ в разб. HCl (0°, 15—20 мин.), выход 90%. Аналогично **IIIб** получают **III** [перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °C (разл.)]: **а**, 37, 142; **в**, 31, 159; **г**, 32, 156. К 5 *г* **IIIа** в 50 *мл* бензальдегида при ~ 0° прибавляют 5 капель конц. HCl, к фильтрату добавляют 400 *мл* эфира, фильтруют, осветляют углем, прибавляют 400 *мл* петр. эфира и из фильтрата добавлением 800 *мл* петр. эфира при —78° получают **V** (R = X = H), выход 84%, т. пл. 116—117°. К 4 *г* **IIIб** в 25 *мл* *o*-ClC_6H_4CHO прибавляют 5 капель конц. HCl, размешивают 15—20 мин. и 100 *мл* эфира + 400 *мл* петр. эфира осаждают **V** (R = *o*-Cl, X = Cl), выход неочищ. 90%, т. пл. 100—110° (разл.). Аналогично получены неочищ. **V** (R = H, X = Cl; R = H, X = Br; R = *o*-Cl, X = Br; R = H, X = NO_2; R = *n*-Cl, X = Br; R = *n*-Cl, X = Cl); **V** (R = *n*-Cl, X = Cl) (прибавление к-ты при 45—50°), выход 80%, т. пл. 115—120° (разл.). Из 1,7 *г* *n*-$O_2NC_6H_4CHO$ и 2 *г* **IIIа** в 40 *мл* абс. спирта и 5 капель конц. HCl при охлаждении получают 1,4 *г* неочищ. **V** (R = *n*-NO_2, X = H). Неочищ. **V** (R = *n*-Cl, X = Cl) (из 2 *г* **IIIб**) прибавляют порциями к 30 *мл* холодной конц. HNO_3, р-р выливают на лед и получают **VI** (R = *n*-Cl, X = Cl), выход 93%, т. пл. 306—307° (разл.; из лед. CH_3COOH). Аналогично получены следующие **VI** [перечисляются R, X, выход в % (в расчете на **III**), т. пл. в °C (разл.; из лед. CH_3CO-OH)]: H, H, 70, 300 (из сп.); *n*-Cl, H, 70, 280—282; *n*-NO_2, H, 30, 277—279 (из сп.); H, Br, 80, 308—310; *n*-Cl, Br, 76, 302—304; *o*-Cl, Br, 42, 259—260; H, Cl, 90, 312—315; *o*-Cl, Cl, 66, 262—263 (из сп.); H, NO_2, 74, 308—309 (из сп.): *o*-Cl, NO_2, 34, 269—271 (из сп.) Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 74968. О. Кильдишева

70884. **Получение и антибактериальная активность некоторых 5-фенилоксазолов. Чима, Иличето, Мандо, Скоффоне** (Preparazione e attivita' antibatterica di alcuni 5-fenil-ossazoli. Cima L., Iliceto A., Mando M., Scoffone E.), Farmaco. Ed. scient., 1958, **13**, № 3, 177—186 (итал.; рез. англ.)

Синтезированы и испытаны на биологич. активность 5-фенил-2-R-4-R′-оксазолы (**Iа — в**, где **а** R = CH_2Cl, R′ = H; **б** R = $CHCl_2$, R′ = H; **в** R = R′ = CH_2Cl) и 5-*n*-нитрофенил-2-R-4-R′-оксазолы (**IIа — м**, где **а** R = CH_2Cl, R′ = H; **б** R = $CHCl_2$, R′ = H; **в** R =

$= R' = CH_3$; **г** $R = CH_2Cl$, $R' = CH_3$; **д** $R = CHCl_2$, $R' = CH_3$; **е** $R = CCl_3$, $R' = CH_3$; **ж** $R = CH_3$, $R' = CH_2OSO_3Na$; **з** $R = CH_3$, $R' = CH_2OSO_3H$; **и** $R = CH_3$, $R' = CH_2OH$; **к** $R = CH_3$, $R' = CH_2Cl$; **л** $R = CH_3$, $R' = CH_2Br$; **м** $R = R' = CH_2Cl$). Только **IIм** обладает слабой активностью против *S. aureus*. Обсужден механизм описанных р-ций. 1,94 *г* ω-хлорацетаминоацетофенона (**III**) и 6 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 5 час. при 60°, выливают на лед и получают (здесь и далее указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C): **Iа**, 85, 64—65 (из 80%-ного сп.). Конденсируют ω-аминоацетофенон с ангидридом дихлоруксусной к-ты (1 : 1,1) в щел. р-ре при 0° в ω-дихлорацетаминоацетофенон, выход 75%, т. пл. 131—133° (из сп.), который нагревают 6 час. при 100° с конц. H_2SO_4 и выделяют **Iб**, 80, 61—62 (из сп.). К взвеси 2,8 *г* **III** в 7 *мл* воды и 3 *мл* спирта добавляют при 35° 2,1 *мл* 36%-ного р-ра CH_2O, затем 10 *мг* $NaHCO_3$ и 15 *мг* Na_2CO_3, нагревают 2 часа при 35°, оставляют на 12 час. в холодильнике и отделяют α-хлорацетамино-β-оксипропиофенон (**IV**), выход 92%, т. пл. 118—119° (из сп.); нагревают **IV** (2 часа, 80°) с 3 *г* $POCl_3$ и выделяют **Iв**, 75, 84—85,5 (из сп.). Аналогично из ω-хлор- и ω-дихлорацетамино-*п*-нитроацетофенонов получают **IIа**, 92, 120—121 (из 60%-ного сп.), и (нагревание 8 час., 100°) **IIб**, 80, 145—147 (из 60%-ного сп.); из 2-хлор-, 2-дихлор- и 2-трихлорацетамино- 1-*п*-нитрофенил- 1-оксипропенов-2 (1 час, 70°) получают **IIг**, 56, 120,5—121,5 (из сп.); **IIд**, 85, 106—107 (из сп.); **IIе**, 90, 134—135 (из сп.); из *п*-нитро-α-хлорацетамино-β-оксипропиофенона (2 часа, 80°) синтезируют **IIм**, 82, 114—115 (из сп.). Р-р 1-*п*-нитрофенил-1-окси-2-ацетамидопропена-2 в диоксане, насыщенном HCl, оставляют на 48 час. при т-ре ~ 20°, продукт растворяют в 10%-ной HCl и получают **IIв**, 18, 169—170, и 1-*п*-нитрофенил-1-ацетоксипропанон-2, выход 10%, т. пл. 98—99°. 5,04 *г* *п*-нитро-α-ацетамино-β-оксипропиофенона (**V**) и 15 *мл* конц. H_2SO_4 размешивают 3 часа при 20°, затем нагревают 0,5 часа при 100°, продукт выливают на лед, нейтрализуют $NaHCO_3$ и получают **IIж**, 75, 204—206 (из 80%-ного сп.), из которого выделяют **IIз**, 70, 133—135 (из сп.). Гидролизом **IIг** 10%-ной HCl (2 часа, 80°) получают **IIи**, 86, 192—193. Нагревают 5,04 *г* **V**, 11,5 *г* $POBr_3$ и 16 *мл* диоксана (1 час, 70°) и выделяют **IIл**, 77, 107—108 (из сп.). Нагреванием **V** с $SOCl_2$, $POCl_3$ или HSO_3Cl получают **IIк**, 80—90, 122—123; если эту р-цию проводят 2 часа при 18—20°, то получают хлоргидрат промежуточного α-амино-β-ацетокси-*п*-нитропропиофенона, выход 39%, т. пл. 171—173° (из сп.); из маточных р-ров выделяют α-ацетамино-β-хлор-*п*-нитропропиофенон, выход 25%, т. пл. 124—125° (из этилацетата). Приведены $\lambda_{макс}$ **Iа — в** и **IIа — м**. Д. Витковский

70885. **Бензазолы. VI. Основания Манниха бензоксазолтионов. Циннер, Хюбш, Бурмейстер** (Benzazole. VI. Mannich — Basen des Benzoxazolthions. Zinner Helmut, Hübsch Harald, Burmeister Dieter), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2246—2253 (нем.)

Показано, что бензоксазолтион (**I**) при алкилировании реагирует главным образом в меркаптоформе с образованием 2-алкилпроизводных, а при р-ции Манниха **I** реагирует исключительно в тионной форме с образованием 3-R_2-аминометил-**I** (**II**). Строение оснований Манниха доказано превращением их в 3-хлорметил-**I** (**Iа**) с последующим восстановлением $LiAlH_4$ в 2-диметиламинофенол (**III**). 0,05 моля **I** и 6,25 *мл* 40%-ного водн. р-ра $(CH_3)_2NH$ в 5 *мл* спирта смешивают с 7,5 *мл* 30%-ного р-ра CH_2O при ~ 20°, оставляют при ~ 15° на 3 часа и получают **II** ($R = CH_3$) (**IIа**), выход 81%, т. пл. 105—106° (из этилацетата и петр. эф.). 0,02 моля 3-оксиметил-**I** (**Iб**) в 5 *мл* спирта и 2,5 *мл* р-ра $(CH_3)_2NH$ дают также **IIа**, выход 80%. Аналогично **IIа** из **I** и $(C_2H_5)_2NH$ получают **II** ($R = C_2H_5$), выход 82%, т. пл. 105—107°; из **Iб** и $(C_2H_5)_2NH$ выход 78%. 3-Пиперидинометил-**I** получают аналогично **IIа**: а) из **I** и пиперидина, выход 81%, т. пл. 130—131° (из бзл. и петр. эф.; 1 : 5); б) из **Iб** и пиперидина, выход 83%; в) из **I** в CH_3OH и N-(метоксиметил)-пиперидина, выход 80%; г) из **Iб** в CH_3OH и N-(метоксиметил)-пиперидина, выход 80%. Аналогично **IIа** по первому и второму методу получают 3-морфолинометил-**I**, выход 76%, т. пл. 157—158° (из сп.). Из 7,6 *г* **I** и 5,5 *г* ди-*н*-пропиламина в 6 *мл* спирта и 7,5 *мл* CH_2O получают 3-(ди-*н*-пропиламинометил)-**I** (выход 94%, т. пл. 41—43°); из **Iб** и ди-*н*-пропиламина выход 93%. Аналогично из **I** и ди-*н*-бутиламина получают 3-(ди-*н*-бутиламинометил)-**I** (**Iв**), выход 90%, т. пл. 31—33%. **Iб** и ди-*н*-бутиламин дают **Iв** с выходом 89%. 7,6 *г* **I** и 2,25 *г* пиперазина в 25 *мл* спирта и 7,5 *мл* CH_2O дают 1,4-*бис*-бензоксазолтионил(3)-метилпиперазин, выход 80%, т. пл. 199—201° (разл.). 15,1 *г* **I** кипятят в 800 *мл* воды, смешивают с 20 *мл* 30%-ного р-ра CH_2O, выделяют **Iб**, выход 70%, т. пл. 125—128,5°. 0,01 моля полученных оснований Манниха растворяют в 20 *мл* 90%-ной CH_3COOH при 50°, оставляют стоять (20°, 12 час.), прибавляют по каплям 20 *мл* воды, получают **Iб**, выход ~ 60%. 3,62 *г* **Iб** в 6 *мл* $SOCl_2$ (20°, 30 мин.) дают **Iа**, выход 60%, т. пл. 141—145°. Из 3,62 *г* **Iб** и 12 *г* $(CH_3CO)_2O$ (100°, 2 часа) получают ацетильное производное **Iб**, выход 56%, т. пл. 105—106,5° (из сп. и воды; 1 : 1). Р-р 3,62 *г* **Iб** в 10 *мл* пиридина медленно смешивают при 0° с р-ром 2,8 *г* C_6H_5COCl в 5 *мл* пиридина, хранят при 20° 16 час., выливают в 100 *мл* воды, получают 3-бензоилоксиметил-**I**, выход 56%, т. пл. 124,5—125,5° (из CH_3OH). 3,02 *г* **I**, 1,74 *г* дибромметана, 1,12 *г* KOH в 30 *мл* 96%-ного спирта (~100°, 3 часа) дают *бис*-бензоксазолтионил-2-метан (**IV**), выход 76%, т. пл. 126° (из сп.). В р-р C_2H_5ONa (из 0,23 *г* Na и 30 *мл* спирта) прибавляют 0,01 моля **I** и 0,01 моля **Iа**, перемешивают при 20 и 40° по 2 часа, кипятят 1 час, выделяют бензоксазолтионил-3-бензоксазолтионил-2-метан (**V**), выход 63%, т. пл. 152,5° (из сп.). Аналогично бензоксазолон и **Iа** дают бензоксазолтионил-3-бензоксазолонил-3-метан, выход 60%, т. пл. 213° (из *изо*-$C_5H_{11}OH$); **I** и 3-хлорметилбензоксазолон дают бензоксазолтионил-2-бензоксазолонил-3-метан, выход 55%, т. пл. 112°. Из 0,01 моля сахарина и 1,99 *г* **Iа** получают бензоксазолтионил-3-сахаринил-2-метан, выход 48%, т. пл. 235° (из этилацетата). Из 2,32 *г* 2-хлорметилсахарина и 1,51 *г* **I** получают бензоксазолтионил-2-сахаринил-2-метан, выход 43%, т. пл. 113° (из сп.). К 1 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира прибавляют 1,99 *г* **Iа** в 100 *мл* эфира, кипятят 4 часа и выделяют **III**, выход 80%, т. пл. 44°. Из **III** и *п*-толуолсульфохлорида в пиридине (~20°, 20 часа) выделяют *п*-толуолсульфонат **III**, выход 28%, т. пл. 34°. Из **IV** и $LiAlH_4$ в эфире (кипятят 4 часа) получают 2-метиламинофенол (**VI**), выход 81%, т. пл. 83—86°. **VI** и C_6H_5COCl в пиридине прибавляют по каплям (~20°, 16 час.), дают бензоат 2-(бензоилметиламино)-фенола (**VII**), выход 63%, т. пл. 113—114° (из сп.). Аналогично **IV** восстанавливают **V**, получают **III** и **VI**; бензоат **III**, выход 21%, т. пл. 54°; **VII**, выход 47%. 2-метил-**I** окисляют при температуре 0° 50%-ным водн. р-ром перпропионовой к-ты в бензоксазолон, выход 80%, который аналогично получают из **IV**, выход 36%, и из **V**, выход 17%, из 3-метил-**I** в этих условиях выделяют только 42% исходного в-ва. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 36258. Ю. Розанова

70886. **Приготовление и инфракрасные спектры морфолидов рицинолевой кислоты и их производных. Дюпюи, О'Коннор, Голдблатт** (The preparation and infrared spectra of morpholides of ricinoleic acid and some of its derivatives. Dupuy

Harold P., O'Connor Robert T., Goldblatt Leo A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1958, 35, № 2, 99—102 (англ.)

С целью разработки ИК-анализа к-т касторового масла синтезированы их морфолиды. При сравнении спектров морфолина (I), 4-стеароил-I (II), 12-окси-II (III), 12-ацетокси-II (IV), 4-рицинолеил-I (V), 4-(12-ацетоксиолеил)-I (VI) и 4-рицинэлаидоил-I (VII) найдено, что наибольшее значение для анализа имеет поглощение в интервале 5,7—6,2 μ. Метилрицинэлаидат (VIII), т. пл. 27,5—28,0°, приготовляют, из метилрицинолеата (IX), $n^{20}D$ 1,4629, d_{25}^{25} 0,9233, $[\alpha]D$ +5,004°. 312 *г* IX и 174 *г* I кипятят 36 час. в приборе Дина — Старка, отгоняют избыток I в вакууме, перегоняют и получают V, выход 320 *г*, т. кип. 243—246°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4891, d_{25}^{25} 0,9756, $[\alpha]D$ 4,27. Аналогично из VIII получают VII, т. кип. 209°/0,1 *мм*, т. пл. 26,2—26,8°; из метилстеарата (X) образуется II, т. пл. 52,3—52,8°, и из 12-окси-X получают III, выход 330 *г*, т. кип. 245—249°/0,25 *мм*, т. пл. 52,5—53°. III кипятят 2 часа с равным кол-вом $(CH_3CO)_2O$ и получают IV, т. кип. 230—234°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4789, d_{25}^{25} 0,9836, $[\alpha]D$ 20,35. Аналогично из V получают VI, т. кип. 234—235°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4709, d_{25}^{25} 0,9726, $[\alpha]D$ 0,09. Приведены ИК-спектры полученных соединений. Л. Виноград

70887. Изучение мезоионных соединений. 7. Реакционноспособность 4-галоидсиднонов и реакции их гриньяровых реагентов. Ота, Като (Ohta Masaki, Katô Hiroshi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 11, 1653—1656 (японск.)

В продолжение предыдущей работы (см. сообщение 6, РЖХим, 1958, 50399) показана бо́льшая реакционная способность 4-йод-3-фенилсиднона (I) по сравнению с 4-бром-(II) и 4-хлор-3-фенилсидноном (III). Йод в I имеет положительный характер и I восстанавливается до 3-фенилсиднона при действии 85%-ного гидразингидрата (спирт. р-р, обычная т-ра), NaHS в CH_3OH (выделяется S); кипячении с порошком Zn в CH_3OH, при действии тиомочевины (IV), в спирт. р-ре в присутствии C_2H_5ONa. При нитровании I дымящей HNO_3 (охлаждение, перемешивание 10 мин.) вытесняется йод и образуется 3-фенил-4-нитросиднон, т. пл. 150°. При кипячении 1 час. спирт. р-ра I с IV получен 4,4'-*бис*-(3-фенилсиднонил)-сульфид, т. пл. 163—164°. Из 1 *г* III в 16 *мл* лед. CH_3COOH и 4 *мл* воды с 2 *г* порошка Zn образуется продукт, обработка которого водн. р-ром $NaNO_2$ привела к 0,35 *г* N-нитрозо-N-фенилглицина, т. пл. 103—104°. I — III при действии Mg в сухом эфире с добавкой небольшого кол-ва CH_3J дают 4-магнийййод-, 4-магнийбром- и 4-магнийхлор-3-фенилсидноны (V, VI, VII). При действии йода (обычная т-ра, 2 часа) на эфирный р-р VI получен I, при действии C_6H_5CHO (обычная т-ра, 2 часа, кипячение 1 час) получен 4-фенилоксиметил-3-фенилсиднон, т. пл. 134° (из разб. CH_3OH), при р-ции с ацетоном (обычная т-ра, 12 час.) получен 4-диметилоксиметил-3-фенилсиднон, т. пл. 141—142° (из разб. CH_3OH), при р-ции с $(CH_3CO)_2O$ образуется 4-ацетил-3-фенилсиднон, т. пл. 139° (из CH_3OH). Из II получают I при действии J_2. Л. Яновская

70888. Получение и строение некоторых хлорпроизводных группы фентиазина. V. О строении тетрахлорфентиазина. Симов Д., Петрова А., Докл. Болг. АН, 1957, 10, № 4, 293—296 (рез. нем.)

Обзор. Библ. 15 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 50416.

70889. Синтез хлорпромазина и его фармакологическое испытание. Цесляк, Кужепа, Подлевская (Synteza chloropromazyny i jej badanie farmakologiczne. Cieślak Jerzy, Kurzepa Stanisław, Podlewska Alicja), Farmac. polska, 1958, 14, № 2, 17—19 (польск.)

С целью фармакологич. испытаний синтезирован 3-хлор-10-(N,N-диметиламинопропил)-фенотиазин (I) (ларгактил по патентным данным). 62 *г* N-(3-хлорфенил)-антраниловой к-ты (Lehmstedt K., Ber., 1937, 70, 833) нагревают выше т-ры плавления; полученный 3-хлордифениламин (50,8 *г*) смешивают с 19,2 *г* S, добавляют кристаллик йода, нагревают при 145—150°, получают 45 *г* 3-хлорфенотиазина (II), т. пл. 196—197° (из бзл.). К кипящему р-ру 38 *г* II в 150 *мл* ксилола добавляют 6,45 *г* $NaNH_2$ и затем 1,5 часа, добавляют 18,3 *г* 3-хлор-N,N-диметиламинопропана (Kyrides L. P., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 745), перемешивают 1 час, выливают в воду, слабо подкисляют, кислый р-р отделяют, подщелачивают р-ром NaOH, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 35 *г* I, т. кип. 135—140°/0,005 *мм*, т. пл. 53—55°; хлоргидрат, т. пл. 180—181°, получен действием 1%-ного HCl в эфире на р-р I в абс. спирте, хлоргидрат I назван авторами хлорпромазин, фармакологич. свойства препарата сравнены со свойствами препарата ларгактил «Specia». Л. Яновская

70890. Отщепление серы. Часть I. Образование фенантренов из дибенз-[b,f]-тиепинов. Лаудон, Слон, Саммерс. **Часть II. Новый путь получения производных фенантридина.** Джарретт, Лаудон (Extrusion of sulphur. Part I. Formation of phenanthrenes from dibenzo-[b,f]-thiepins. Loudon J. D., Sloan A. D. B., Summers L. A. Part II. A new route to phenanthridine derivatives. Jarrett A. D., Loudon J. D.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3814—3818, 3818—3824 (англ.)

I. Для подтверждения замеченной ранее легкости десульфурирования S-содержащих гетероциклов, когда при этом могут образоваться ароматич. системы, 2-нитро-10-карбоксидибенз-[b,f]-тиепин (Iа) и 8-метил-Iа (Iб) подвергались нагреванию в присутствии Cu. При этом из Iб получены 2-метил-7-нитрофенантрен (IIа) и следы 8-метил-2-нитродибенз-[b,f]-тиепина (IIIа), а из Iа и дибенз-[b,f]-тиепина (IV) получены незначительные кол-ва 2-нитрофенантренкарбоновой-9 к-ты (Vа) и 2-нитрофенантрена (IIб) соответственно; из Iа образуется также 2-нитродибенз-[b,f]-тиепин (IIIб). Аналогично метиловые эфиры Iа, б (VIа, б) превращаются в метиловые эфиры Vа (VIIа) и 7-метил-Vа (VIIа). I синтезированы из 2-(RC_6H_4S)-5-(NO_2)-C_6H_3CHO (VIII) (здесь и далее а R = H, б R = CH_3) через 2-(RC_6H_4S)-5-$(NO_2)C_6H_3CH_2COCOOH$ (IXа, б). Р-р эквимолярных кол-в VIIIб, $CH_3CONHCH_2COOH$ (X) и CH_3COONa в $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час и через 15 час. отделяют 2-метил-4-(5-нитро-2-*п*-толилтиобензилиден)-5-оксазолон (XI), выход 55%, т. пл. 188—189° (из петр. эф.). 0,3 *г* XI, 7,5 *мл* CH_3COOH, 2 *мл* конц. HCl и 4 *мл* воды кипятят 15 час. и получают IXб, выход 90%, т. пл. 143° (из бзл.-CH_3OH); оксим, т. пл. 169° (разл.; из бзл.-CH_3OH). Р-р 3 *г* оксима в $(CH_3CO)_2O$ нагревают 2 часа, упаривают в вакууме и получают 5-нитро-2-*п*-толилтиобензилцианид, выход 60%, т. пл. 80° (из бзл.-петр. эф.); 10 *г* последнего гидролизуют до к-ты (XII), выход 70%, т. пл. 126° (из бзл.-петр. эф.). XII циклизуют полифосфорной к-той (ПК) (1,5 часа, 100°) и выделяют 10,11-дигидро-8-метил-2-нитро-10-оксодибенз-[b,f]-тиепин, выход 75%, т. пл. 161° (из CH_3OH); оксим, т. пл. 191° (из бзл.-петр. эф.). IXб циклизуют ПК (5 мин. 160°, 2 часа 100°), добавляют воду и отделяют Iб, выход 70%, т. пл. 276° (из бзл.-CH_3OH, CH_3COOH). Iб получают также из IXб кипячением в смеси 48%-ной HBr и CH_3COOH; VIб, т. пл. 183° (из CH_3OH-метилацетата). VIIIа (т. пл. 105°) аналогично VIIIб последовательно превращают в 2-метил-4-(5-нитро-2-фенилтиобензилиден)-5-оксазолон,

т. пл. 190°; **IXa**, т. пл. 146°; **Ia**, т. пл. 248°; **VIa**, т. пл. 156°. 2 *г* **Iб** и 10 *г* Cu в 50 *мл* хинолина (**XIII**) кипятят 4 часа, разбавляют C_6H_6 и выделяют **IIa**, выход 50%, т. пл. 192° (из бзл.-CH_3OH); **IIa** окисляют CrO_3 до 2-метил-7-нитрофенантренхинона, т. пл. 230° (разл.; из бзл.-CH_3OH), окисленного затем до 4-метил-4′-нитродифеновой к-ты, т. пл. 186° (из бзл.-CH_3OH). При замене **XIII** на диэтилфталат (**XIV**) (30 мин., 250°, атмосфера N_2) из реакционной смеси хроматографированием на Al_2O_3 выделены **IIIa**, т. пл. 117° (из CH_3OH), и **IIa**. 0,5 *г* **VIб** и 0,5 *г* Cu в 3 *мл* **XIV** кипятят 7,5 мин., выход **VIIб** 0,25 *г*, т. пл. 188° (из метилацетата), **VIIб** гидролизуют до 7-метил**Va**, т. пл. 291° (из CH_3CN). **Ia** обрабатывают аналогично **Iб**: а) Cu в **XIII**, выход **IIIб** 45—50%, т. пл. 110° (из CH_3OH); б) Cu в **XIV**, выход **IIIб** 49%. В более жестких условиях был выделен **IIб**, т. пл. 120°. Кроме того, в некоторых опытах была выделена **Va**, т. пл. 266° (из CH_3COOH). Аналогично **VIIб** из **VIa** получен **VIIa**, выход 39%, т. пл. 161° (из метилацетата). Разложением 0,25 *г* **IV** (0,25 *г* Cu, **XIV**, 7,5 мин.) выделено 0,04 *г* **IIб**. 2-метил-4-(2-*n*-метоксифенилтио-5-нитробензилиден)-5-оксазолон, т. пл. 206° (получен из 2-*n*-метоксифенилтио-5-нитробензальдегида, т. пл. 89°), превращен в 2-(*n*-метоксифенилтио)-5-нитрофенилпировиноградную к-ту, т. пл. 174°; оксим, т. пл. 167°, которая не циклизуется ПК. 2,2′-нафтилтио-5-нитрофенилпировиноградная к-та, т. пл. 153°, синтезированная из 2,2′-нафтилтио-5-нитробензальдегида (т. пл. 108°) через 2-метил-4-(2,2′-нафтилтио-5-нитробензилиден)-5-оксазолон (т. пл. 193°), также не циклизуется ПК. 10-нитробенз-[b]-нафто-[2,1-f]-тиепинкарбоновая-7 к-та, т. пл. 274° (разл.; из бзл.-CH_3OH), синтезирована из 2-метил-4-(2′,1-нафтилтио-5-нитробензилиден)-5-оксазолона, т. пл. 195°, через 2,1′-нафтилтио-5-нитрофенилпировиноградную к-ту (т. пл. 171°; оксим, т. пл. 194°) при обработке последней ПК (несколько минут, 230°, 3 часа, 100°). Синтезированы 2-*n*-толилтиофенилуксусная к-та, т. пл. 112°, из **XII** через 5-амино-2-*n*-толилтиофенилуксусную к-ту, т. пл. 127° (из сп.-воды); хлоргидрат, т. пл. 209° (разл.; из разб. HCl).

II. По аналогии с десульфурированием **Ia, б** и **IV** изучено превращение впервые синтезированных дибенз-[b,f]-1,4-тиазепинов (**XVa — е**) в производные 9-алкилфенантридина (**XVIa — г**). *о*-Аминотиофенол (**XVII**) конденсируют с 2-хлор-5-нитробензальдегидом, 2-хлор-5-нитроацетофеноном и 2-хлор-5-нитробензофеноном (**XVIII**) в 2-формил-, 2-ацетил-(**XIX**) или (2-бензоил-2′-амино-4-нитро)-дифенилсульфиды (**XX**), легко циклизующиеся в **XVa — в**. Синтез **XVд** осуществлен из 3,5-динитросалицилового альдегида (**XXI**), а **XVe** из 3-нитро-**XVIII** (**XXII**); при этом в некоторых условиях образуется также 1-бензоил-3-нитрофенотиазин (**XXIII**). При попытке получить 3-нитробензтиазепин из **XVII** и 2,4-динитробензальдегида выделен, вероятно, 2-(2,4-динитробензилиденамино)-тиофенол (**XXIV**). При окислении **XVв** H_2O_2 выделен 2′,4-динитро-2-бензоилдифенилсульфон (**XXV**), строение которого подтверждено встречным синтезом из **XVIII** и *о*-нитрофенилсульфида через 2′,4-динитро-2-бензоилдифенилсульфид, т. пл. 139°, а также превращением в 5-нитро-2-пиперидинобензофенон (**XXVI**) и *о*-нитробензолсульфиновую к-ту. 1,5 *г* **XVIII** в 16 *мл* спирта

XVa X = R = H; б X = H, R CH_3; в X = H, R = C_6H_5; г X = H, R = *м* = $NO_2C_6H_4$; д X = NO_2, R = H; е X = NO_2; R = C_6H_5;
XVI а R = H, б R = CH_3, в R = C_6H_5, г R = *м*-$NO_2C_6H_4$

и 4 *мл* воды добавляют к теплому р-ру 1 *г* **XVII**·HCl и 0,5 *г* NaOH в 10 *мл* воды, спирта и отделяют **XX**, т. пл. 136—138° (из сп.). При кипячении получают **XVв**, выход 83%, т. пл. 160° (из бзл.). **XVв** количественно образуется из **XX** в CH_3COOH. **XVa** получен двумя способами: 1) аналогично **XVв**, т. пл. 178° (из сп.); обратный порядок смешения реагентов увеличивает выход **XVa**; 2. при добавлении 0,16 *г* **XVII**·HCl к 0,4 *г* N-(2-формил-4-нитрофенил)-пиридинийтолуол-*n*-сульфоната в C_5H_5N. 0,5 *г* NaOH в 4 *мл* смеси спирт-вода (4 : 1) добавляют к 1,5 *г* 2-бром-5-нитроацетофенона и 1 *г* **XVII**·HCl, выход **XIX** 78%, т. пл. 162° (из бзл.-петр. эф.); ацетат, т. пл. 148° (из бзл.). 0,8 *г* **XIX** нагревают с ПК (140°, 30 мин.) и получают **XVб**, т. пл. 139°. **XVг** получают аналогично **XVв** из 2-хлор-3,5-динитробензофенона, выход 76%, т. пл. 246° (из CH_3COOH). 0,45 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ добавляют к 0,5 *г* **XXI** в 4 *мл* C_5H_5N, через 1 час добавляют 0,38 *г* **XVII**·HCl, еще через 1 час выливают в разб. HCl (0°) и получают **XVд**, т. пл. 234° (из хлф.). Продукт взаимодействия **XXII** и **XVII** (0°) хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3 и вымывают C_6H_6-петр. эфиром (1 : 1) **XVe**, выход 50%, т. пл. 200° (из сп.), затем C_6H_6 с примесью спирта вымывают **XXIII**, выход 20%, т. пл. 179° (из сп., бзл.). 58%-ный выход **XXIII** достигнут при р-ции **XXII** и **XVII** в C_5H_5N. При окислении **XXIII** H_2O_2 в CH_3COOH (100°, 1,5 часа) образуется диоксид, т. пл. 258°. К кипящему р-ру 2 *г* **XVв** в 20 *мл* CH_3COOH через каждые 0,5 часа добавляют H_2O_2 (12 × 1 *мл*), разбавляют водой и отделяют **XXV**, т. пл. 217° (из сп.). Нагревают **XXV** и $C_5H_{11}N$ несколько минут, подкисляют 5 н. HCl, экстрагируют эфиром и выделяют **XXVI**, т. пл. 100—102°; через щел. р-р пропускают Cl_2, выделяющееся масло обрабатывают NH_4OH и получают *о*-нитробензолсульфонамид, т. пл. 191°. Отщепление S от **XV** проводилось при нагревании с Cu (1 : 1 по весу) в атмосфере N_2 (метод А) и в р-ре **XIV** (метод Б). Из 0,3 *г* **XVв** (А, 280—290°) образуется 0,01 *г* **XVIв**. По методу Б выход **XVIв** 85%, т. пл. 235—236° (из бзл.); **XVIa**, **XVIб**, **XVIг** получены из **XVa**, **XVб**, **XVг** (метод Б), выход 63, 48—55 и 70%, т. пл. 174, 242—243 и 264° соответственно; по методу А выходы **XVIa** и **XVIг** низкие. **XVд** и **XVe** превратить в соответствующие **XVI** не удалось. Описаны синтезы 5-нитро-2-*n*-толилтиобензальдегида, т. пл. 196° (из CH_3COOH); **XXIV**, т. пл. 131° (из сп.), ацетат, т. пл. 141° (из CH_3OH); соответствующего **XXIV** дисульфида, т. пл. 201° (из CH_3COOH); 2-(2,4-динитрофенил)-бензтиазола, т. пл. 162° (из сп.), а также окисление при помощи $KMnO_4$ 7-нитрофенантридона, т. пл. 325°), образующегося при окислении $Na_2Cr_2O_7$ как **XVIa**, так и **XVIб**. Приведены УФ-спектры **XVa, б, в, д, е, XX, XXIII, XXIV** и ацетата **XXIV**. И. Леви

70891. Исследование органических соединений серы. III. О серусодержащих производных дигидразидов дикарбоновых кислот. Като, Ота (Katô Hiroshi, Ohta Masaki), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 11, 1588—1591 (японск.)

$HSCSNHNHCO(CH_2)_nCONHNHCSSH$ и *бис*-тиосемикарбазиды 2-основных к-т циклизуются при действии конц. H_2SO_4 с образованием диамино- и димеркапто-*бис*-тиадиазолинов и *бис*-тиазолилалкинов. К р-ру 5 *г* *бис*-гидразида щавелевой к-ты и 5 *г* KOH в 100 *мл* CH_3OH при охлаждении добавляют по каплям р-р 10 *г* CS_2 в 50 *мл* CH_3OH, перемешивают 5 час., получают 14,7 *г* KSCSNHNHCOCONHNHCSSK (**I**). Аналогично получены $KSCSNHNHCO(CH_2)_nCONHNHCSSK$ (n = 2 или 4). К-ты (CH_3COOH, HCl) разлагают **I** на исходные. 9 *г* **I** перемешивают 1 час со 150 *г* конц. H_2SO_4, разбавляют ледяной водой, получают 3,5 *г* *бис*-(2-меркапто-1,3,4-тиадиазолила) (**II**), т. пл. 293° (разл.; из разб.

сп.). Аналогично получены 1,2-*бис*-(2-меркапто-1,3,4-тиадиазолил-5)-этан, т. пл. 298°, и 1,4-*бис*-(2-меркапто-1,3,4-тиадиазолил-5)-бутан, т. пл. 195°. К р-ру 2 *г* II и 0,7 *г* NaOH в 50 *мл* CH_3OH при 0° добавляют 2,5 *г* CH_3J, на другой день получают 1,65 *г* *бис*-(2-метилмеркапто-1,3,4-тиадиазолила-5) (III), т. пл. 177—178° (из лед. CH_3COOH). 4,5 *г* I в 30 *мл* воды обрабатывают 4 *г* CH_3J, перемешивают 1 час, получают 2,5 *г* $(CONHNHCSSCH_3)_2$ (IV). 0,5 *г* IV нагревают 2 часа с 5 *г* конц. H_2SO_4, получают 0,38 *г* III. 0,5 *г* III в 20 *мл* лед. CH_3COOH окисляют при 25° р-ром 1,2 *г* $KMnO_4$ в 30 *мл* воды в течение 1 часа, получают 0,62 *г* *бис*-(2-метилсульфо-1,3,4-тиадиазолила-5), т. пл. 298° (разл.; из лед. CH_3COOH). При нагревании с HNO_3 (1 : 1) или с конц. $HCl + H_2O_2$ II образует полимер с т. разл. > 260°. При кипячении (3 часа) смеси 18,5 *мл* 10%-ной HCl, 50 *мл* воды, 3 *г* дигидразида щавелевой к-ты и 6 *г* KSCN образуется 3,4 *г* *бис*-тиосемикарбазида щавелевой к-ты (V), т. пл. 230° (разл.); аналогично получены *бис*-тиосемикарбазид малоновой к-ты, т. пл. 211—213°, и *бис*-тиосемикарбазид адипиновой к-ты, т. пл. 186—188°. По аналогичной р-ции (кипячение 4 часа) из 6 *г* дигидразида янтарной к-ты получено 4,5 *г* N,N'-*бис*-тиокарбамида гидразина, т. пл. 220° (разл.). При нагревании (50—60°, 1 час) 1 *г* V с 10 *г* конц. H_2SO_4 образуется 0,6 *г* *бис*-(2-амино-1,3,4-тиадиазолина-5), т. пл. > 350° (из лед. CH_3COOH); N-ацетильное производное $(CH_3CO)_2O$, 100°, 1 час), т. пл. > 350°. Также получены (приведены в-во, т. пл. в °С): *бис*-(2-амино-1,3,4-тиадиазолил-5)-метан, 270 (разл.), 1,4-*бис*-(2-амино-1,3,4-тиадиазолил-5)-бутан, 265—267. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 74392. Л. Яновская

70892. **Письмо в редакцию. Мушкало Л.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3176

Автор считает, что в ответе Б. М. Михайлова и И. К. Платовой (на его письмо) сравниваются разные по составу соединения и что анализы и производные полностью подтверждают получение им 4-метил-2-диметиламиноэтилтиазола. См. РЖХим, 1958, 1358. И. Леви

70893. **Новые диуретики, производные бензотиодиазина. Ла-Манна** (Nuovi diuretici derivati della benzotiodiazina. La Manna A.), Farmaco. Ed. scient., 1958, **13**, № 2, 164—166 (итал.)

Синтезирован фармакологически интересный ряд производных бензотиодиазина, представителями которого являются 1,1-двуокиси 6-хлор-(I) и 6-хлор-3-метил-(II)-1-сульфамил-1,2,4-бензотиодиазинов, обладающие диуретич. активностью. I получен р-цией *м*-хлоранилина с $SO_2(OH)Cl$ и NaCl и обработкой образующегося 4-хлор-6-аминобензол-1,3-дисульфохлорида (III) NH_4OH, после чего получающийся 6-амино-4-хлорбензол-1,3-дисульфамид, т. пл. 251—252°, превращается кипячением с HCOOH в I, т. пл. 342,5—343° (разл.). II синтезирован обработкой ацетильного производного III, т. пл. 137—139°, спирт. NH_3, причем получается разделяемая кристаллизацией из воды смесь II, т. пл. 332° (разл.), и 6-ацетиламино-4-хлорбензол-1,3-дисульфамида, т. пл. 261—262° (разл.). Д. Витковский

70894. **Реакции лития с некоторыми ароматическими углеводородами в тетрагидрофуране. Гилман, Горсич** (Reactions of lithium with some aromatic hydrocarbons in tetrahydrofuran. Gilman Henry, Gorsich Richard D.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 4, 550—551 (англ.)

Реакцией Li в тетрагидрофуране (I) с флуореном (II) или 9-фенил-II (III) с последующим воздействием CO_2 получены 9-флуоренкарбоновая к-та (IV) и 9-фенил-IV (V). Из 9,9-дифенил-II (VI) действием Li с последующим гидролизом получен продукт расщепления — III. Р-цией циклопентадиена (VII) с Li в I с последующим действием $(C_6H_5)_2CO$ (VIII) получен дифенилфульвен (IX). Р-цией $2\text{-}C_6H_5C_6H_4Li$ (X) с VIII получен $2\text{-}C_6H_5C_6H_4C(OH)(C_6H_5)_2$ (XI). $(C_6H_5)_3CH$ не реагирует с Li в I. 0,03 моля II в 35 *мл* I добавляют за 1,5 часа к суспензии 0,178 моля Li в 10 *мл* I, перемешивают при т-ре ~ 20° 50 мин. и выливают в твердую CO_2, выход IV 71%. Из 16,5 ммоля III, 0,245 моля Li в 45 *мл* I (перемешивание 4 часа, ~ 20°) получена V, выход 38%. Из 0,122 моля VII и 0,41 моля Li в I с последующим добавлением VIII, выход IX 45%. Из 0,344 моля X в эфирном р-ре и 0,344 моля VIII получен XI, выход 84%. Кипячением 15 час. 0,019 моля VI с 0,29 моля Li (проволока) в 50 *мл* I получен III, выход 85%. С. Иоффе

70895. **Некоторые аспекты приготовления реактивов Гриньяра по методу «сопровождения». Гроновиц** (Some aspects of the preparation of Grignard reagents by «entrainment». Gronowitz Salo), Arkiv kemi, 1958, **12**, № 2, 115—122 (англ.)

Исследована р-ция 2,3,5-трибромтиофена (I) с эфирным р-ром C_2H_5MgBr (II), свободным от металлич. Mg, и р-ция I и C_2H_5Br в эфире с Mg (принцип «сопровождения»). Первая из этих р-ций протекает быстро и приводит к реактиву Гриньяра (РГ) из I, при гидролизе которого образуется смесь 87—88% 2,4-дибромтиофена (III) и 12—13% 2,3-дибромтиофена (IV). Соотношение III и IV не зависит от соотношения I и II и времени р-ции (10 мин., 3,5 или 20 час.). Br в положении 2 у I в восемь раз более реакционноспособен, чем в положении 5. При р-ции I, Mg и C_2H_5Br полученная дибромидная фракция содержит 66—62% III, 34—38% IV и, кроме того, получено ~ 15% 3-бромтиофена (V). Если после р-ции I и II к смеси добавить металлич. Mg, то получают 13% V и смесь дибромидов (85% III и 15% IV). Сделан вывод об образовании наблюдаемых продуктов преимущественно не по механизму обменной р-ции. Скорость прямого образования РГ из I достаточна, чтобы конкурировать с р-цией обмена. Следовательно, C_2H_5Br и I одновременно реагируют с Mg и бо́льшая часть IV и заметное кол-во III образуются в результате прямой р-ции с Mg. Введение второй MgBr группы в I также происходит не по механизму обменной р-ции I и II, так как в этих условиях образуются только следы V. Вопреки прежним данным (РЖХим, 1958, 25150) установлено, что при обменной р-ции 2-бромтиофена (VI) с небольшим избытком II равновесие почти целиком смещено в сторону бромистого 2-тиенилмагния. Из 0,39 моля Mg, 0,50 моля C_2H_5Br в 175 *мл* эфира и 0,28 моля VI (кипячение 20 час.), после карбоксилирования получена 2-тиофенкарбоновая к-та с выходом 82% и 4,8 *г* C_2H_5COOH. К р-ру II из 0,17 моля C_2H_5Br в 150 *мл* эфира добавляют 0,14 моля I в 100 *мл* эфира, кипятят 3 часа и выделяют смесь III и IV, выход 82—86%, т. кип. 85—88°/12 *мм*, и следы V. К 0,36 моля Mg в 100 *мл* эфира добавляют немного C_2H_5Br и после начала р-ции смесь 0,14 моля I и 0,17 моля C_2H_5Br в 150 *мл* эфира, через 3,5 часа выделяют V и смесь III и IV; содержание IV в смеси определяют при помощи ИК-спектров. С. Иоффе

70896. **Новый метод получения смешанных цинкорганических соединений. Годмар** (Sur une nouvelle méthode de préparation des organozinciques mixtes. Gaudemar Marcel), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 8, 1229—1231 (франц.)

Реакцией RBr, где $R = HC{\equiv}CCH_2$, $CH_2{=}CHCH_2$, $CH_3CH{=}CHCH_2$ или $C_6H_5CH_2$, с Zn в тетрагидрофуране (I) или смеси I с эфиром получены RZnBr (II) в виде темных р-ров, не дымящих на воздухе. II химически значительно менее активны, чем RMgX. Р-ция II с карбонильными соединениями требует нагревания несколько часов. При р-ции II с ацетоном образуется также кетол. Высокие выходы спиртов получены из

C_6H_5CHO **или** $C_6H_5CH{=}CHCHO$ **с** $CH_2{=}CHCH_2ZnBr$. $C_6H_5CH{=}CHCHOHCH_2CH{=}CH_2$, т. кип. 100°/0,1 *мм*, $n^{17}D$ 1,568, d_{17} 1,001. CO_2 без давления не реагирует с II. Под давлением получены RCOOZnBr. Из II и RCOCl или $(RCO)_2O$ (III) не удалось получить кетоны. В случае III при т-рах от —50 до +20° р-ция или не идет, или приводит к получению третичных спиртов. Из I получены также C_2H_5ZnJ и *изо*-C_3H_7ZnBr, которые из-за малой реакционной способности не удалось использовать в синтезах. С. Иоффе

70897. **Простой способ получения триамидов борной кислоты из эфирата трехфтористого бора. Дорнов, Герт** (Eine einfache Darstellung von Borsäuretrisamiden aus Bortrifluoridätherat. Dornow A., Gehrt H. H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, 294, № 1—2, 81—91 (нем.)

Описано получение $B(NRR')_3$ (I) (здесь и далее **а** $R = R' = CH_3$; **б** $R = R' = C_2H_5$; **в** $R = R' = C_4H_9$; **г** $R = CH_3$, $R' =$ *н*-$C_{18}H_{37}$; **д** $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$; **е** $R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5$; **ж—л** $R' = H$; **ж** $R = C_6H_5$; **з** $R =$ *п*-ClC_6H_4; **и** $R = 2,4,6\text{-}Br_3C_6H_2$; **к** $R = \alpha$-нафтил; **л** $R = \beta$-нафтил; **м** NRR' = пирролидил; **н** NRR' = карбазил; **о** NRR' = 1,2,3,4-тетрагидрокарбазил; **п** NRR' = октагидрокарбазил) действием аминов и C_2H_5MgBr (II) на $(CH_3)_2O \cdot BF_3$ (III) по схемам: $III + RR'NH \rightarrow RR'NH \cdot BF_3$ (IV) $+ CH_3OCH_3$; $IV + 2RR'NH + II \rightarrow I + 3C_2H_6 + 3MgBrF$ или $RR'NH + II \rightarrow RR'NMgBr + C_2H_6$; $3RR'NMgBr + III \rightarrow I + CH_3OCH_3 + 3MgBrF$. Возможно, что промежуточно образуется комплексное соединение $(RR'NBF_3)^-MgBr^+$, которое распадается на $RR'NBF_2$ (V) и $MgBrF \cdot V$, реагируя с амином и II, превращается в $(RR'N)_2BF$ (VI) и далее в I. Попытки выделения **Vв—VIв** были безуспешны, вероятно, вследствие склонности этих в-в к диспропорционированию; удалось получить лишь **VIм**. I гидролизуются труднее, чем $B(OR)_3$ (VII); при действии спиртов I превращаются в VII. При R и R′ бóльшого объема гидролиз и алкоголиз I сильно затрудняется. Для синтеза I использованы амины жирного и ароматич. ряда, пирролидин (VIII), карбазол (IX) и его гидропроизводные. Из дифениламина дициклогексиламина, метил-α-нафтиламина и изопропиланилина не удалось получить соответствующих I. При нагревании **VIIв** в тетрагидрофуране (X) с $C_6H_5N(CH_3)K$ не удалось получить **Iа**. При синтезе I вместо III могут применяться $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ (XI) и $X \cdot BF_3$; II может быть заменен любым RMgX. $(CH_3)_3N \cdot BF_3$ почти не изменяется при нагревании с II. К 80 *мл* р-ра 0,2 моля $NH(CH_3)_2$ в C_6H_6 прибавляют 0,066 моля III и эфир. р-р 0,2 моля II, перемешивают 45 мин. при ~20°, декантируют и выделяют **Iа** (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. и т. пл. в °С): 67, 147, —. Аналогично получен **Iб**, 62, 220, —, и **Iв**, 50, 198/11 *мм*, т. зам. 11°. К р-ру 0,131 моля $CH_3NHC_{18}H_{37}$ (т. пл. 41—45°) в 60 *мл* C_6H_6 прибавляют 0,131 моля II, затем 0,0436 моля III, кипятят 1 час., через 10 час. декантируют и выделяют **Iг**, 60—70, —, 155 (из X). 0,14 *г-атома* K нагревают при 170—180° с метиланилином, отгоняют избыток амина, остаток растворяют в 100 *мл* X, прибавляют 0,047 моля III и кипятят 30 мин.; по охлаждении выпадает **Iд**, 89, —, 210 (из X или толуола), не разлагается при нагревании с водой и спиртом. 0,09 моля этиланилина в 80 *мл* C_6H_6 нагревают с эфирным р-ром 0,09 моля II до прекращения выделения этана, прибавляют 0,03 моля III, нагревают 30 мин. и выделяют **Iе**, 25, —, 164—165 (из толуола). 0,13 моля анилина в 60 *мл* C_6H_6 смешивают с эфирным р-ром 0,13 моля II, через 1 час прибавляют 0,0434 моля XI и кипятят 20 мин.; **Iж**, 62, —, 170 (из бзл.). Аналогично получают **Iз**, 60, —, 210 (из толуола), и **Iи**, 59, —, 225 (из толуола). К 0,042 моля 1-нафтиламина в 30 *мл* C_6H_6 прибавляют II, затем III и выделяют **Iк**, 80, —, 160—190 (разл.; из бзл.); в-во разлагается через несколько дней. Так же получен **Iл**, —, —, 257 (разл.; из X); в-во неустойчиво. К р-ру 0,145 моля VIII в 60 *мл* C_6H_6 прибавляют при ~0° 0,048 моля III, через 15 мин. приливают эфирный р-р 0,145 моля II, кипятят 30 мин., из фильтрата выделяют **Iм**, 45, 164/13 *мм*, 49, и неочищ. **VIм**, т. кип. 110—115/11 *мм*; **Iб** разлагается холодной водой и в отсутствие O_2. Р-р 0,03 моля IX в 35 *мл* X смешивают с эфирным р-ром 0,03 моля II, прибавляют 0,01 моля III и кипятят, получают **Iн** 91, —, 348 (из анизола); медленно разлагается водой и CH_3OH при нагревании. Аналогично синтезированы **Iо**, 94, —, 338 (из бзл.), и **Iп**, 92, —, 325 (из бзл.); устойчив к действию воды и CH_3OH. Ср. РЖХим, 1957, 19253. П. Аронович

70898. **Борорганические соединения. Сообщение 22. О механизме гидролиза эфиров диарилборных кислот. Михайлов Б. М., Вавер В. А.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 4, 419—424

Изучен гидролиз Ar_2BOR (I) водн. р-ром NH_3 (всюду **а** $Ar = C_6H_5$, $R =$ *н*-C_4H_9; **б** $Ar = C_6H_5$, $R =$ *изо*-C_5H_{11}; **в** $Ar = C_6H_5$, $R =$ *н*-C_3H_7; **г** $Ar =$ *п*-$CH_3C_6H_4$, $R =$ *изо*-C_4H_9; **д** $Ar =$ *о*-$CH_3C_6H_4$, $R =$ *изо*-C_4H_9; **е** $Ar = C_6H_5$, $R =$ *изо*-C_4H_9; **ж** $Ar =$ *п*-BrC_6H_4, $R =$ *изо*-C_4H_9; **з** $Ar =$ *п*-Cl, $R =$ *изо*-C_4H_9). Показано, что гидролиз протекает через стадию образования аммиакатов I (II) с последующим превращением их в диарилборениаты аммония (III) по схеме: $I + NH_3 \rightarrow Ar_2B(\leftarrow NH_3)OR$ II $\xrightarrow{H_2O} Ar_2B(\leftarrow NH_3)OH \xrightarrow{H_2O} [Ar_2B(OH)_2]NH_4$ III. Для доказательства предложенного механизма синтезирован ряд I и II и исследовано отношение II к воде. III при подкислении дают Ar_2BOH. К р-ру 1 моля C_6H_5MgBr (из 24,4 *г* Mg, 154 *г* C_6H_5Br и 800 *мл* эфира) прибавляют при т-ре от —30 до —50° в атмосфере N_2 р-р 0,45 моля три-*н*-бутилбората в 200 *мл* эфира, через 10 час. (—75°) смесь обрабатывают 700 *мл* 5%-ной HCl, этерифицируют действием *н*-C_4H_9OH, получают **Iа**, выход 46,7%, т. кип. 110—120°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5471, d_4^{20} 0,9834; кроме того, выделено 22 *г* $(C_6H_5)B(OC_4H_9)_2$, т. кип. 108—110/1,5 *мм*, d_4^{20} 0,9292. Аналогично получены I (приведены I, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **Iб**, 42, 128—129/2, 1,5405, 0,9710 (получен также $C_6H_5B(OC_5H_{11})_2$, выход 43,5%, т. кип. 116—117°/2 *мм*, d_4^{20} 0,9221); **Iв**, 27, 125—126/5, 1,5491, 0,9851 (из остатка после обработки пентаном выделен ангидрид фенилборатной к-ты, выход 48,5, т. пл. 187—189°); **Iг**, 19,6, 146—146,5/2,5, 1,5448, 0,9630 (побочно выделены *п*-толилборная к-та, выход 30%, т. пл. 227—230°; ди-*п*-толил, т. пл. 119—121°, и три-*п*-толилбор, т. кип. 230—235°/12 *мм*); **Iд**, 5,1 *г* (из 0,5 моля *о*-$CH_3C_6H_4MgBr$ и 0,22 моля триизобутилбората), 135/1,2, 1,5440, 0,9704 (выделены также *о*-$CH_3C_6H_4B(OC_4H_9\text{-}изо)_2$, выход 55%, т. кип. 110—112°/3 *мм*; три-*о*-толилбор, выход 16,3%, т. кип. 182—184°/2 *мм*). II получены насыщением р-ра 1—2 *г* I в сухом *изо*-$C_5H_{11}OH$ или петр. эфире (10—15 мин.) сухим NH_3 (приведены II), выход V в %, т. пл. в °С; **IIа**, 90,3, 97—99; **IIб**, 95,3, 99—101; **IIв**, 97,5, 104—107; **IIг**, 84,7, 77—79; **IIд**, 80, 88—90,5; **IIе**, 88,4, 103—105; **IIж**, 92, 113—115; **IIз** 92,4, 115—117. К 5 *мл* 3%-ного водн. NH_3 добавляют 0,66 *г* **Iд**, через 10 мин. отфильтровывают III ($Ar =$ *п*-$CH_3C_6H_4$), выход 86,17%, т. пл. 89—91°. Аналогично получен III ($Ar =$ *о*-$CH_3C_6H_4$), выход 89,5%, т. пл. 97—100°, 3 ммоля **IIе** гидролизуют 2,5 *мл* воды при 20°; выход III ($Ar = C_6H_5$) 89%, т. пл. 108—110°. Аналогично гидролизуются другие II. **IIз** водой не гидролизуется. 1,67 *г* III ($Ar =$ *п*-$CH_3C_6H_4$) в 10 *мл* эфира и 10 *мл* разб. (1 : 2) HCl дают (*п*-$CH_3C_6H_4)_2BOH$, выход 88%, т. пл. 65—66° (из петр. эф.). Аналогично получена (*о*-$CH_3C_6H_4)_2BOH$, выход

92,5%, т. пл. 64—66°. Р-р 0,5 *г* Iг в смеси 10 *мл* спирта и 2 *мл* воды смешивают с 0,2 *г* этаноламина, получают 0,44 *г* I (Ar = *n*-$CH_3C_6H_4$, R = $CH_2CH_2NH_2$), т. пл. 174—176° (из сп.). Аналогично получен I (Ar = *o*-$CH_3C_6H_4$, R = $CH_2CH_2NH_2$), т. пл. 179—180,5° (из сп.). Сообщение 21 см. РЖХим, 1958, 32536 И. Цветкова

70899. Синтез ароматических борных кислот. Альдегидоборные кислоты и замещенная борная кислота — аналог тирозина. Снайдер, Риди, Леннарц (Synthesis of aromatic boronic acids. Aldehydo boronic acids and a boronic acid analog of tyrosine. Snyder H. R., Reedy Albert J., Lennarz Wm. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 4, 835—838 (англ.)

Бромированием *о*(Iа)- и *п*(Iб)-толилборных к-т получены *о*(IIа)- и *п*(IIб)- бромметилфенилборные к-ты, которые превращены в *о*(IIIа)- и *п*(IIIб)-формилфенилборные к-ты. При действии КОН на II образуется циклич. эфир (IV), а при действии уротропина (V) выделено в-во, имеющее, вероятно, строение (VI). Продукту р-ции IIIа с NH_2OH соответствует, вероятно, ф-ла (VII). Из IIб синтезирована *п*-$(HO)_2BC_6H_4CH_2CH$-$(NH)_2COOH$ (VIII), предназначенная для введения бора в протеины. К 5 *г* I и 100 *мл* CCl_4 прибавляют за 2,5 часа р-р 6 *г* Br_2 в 50 *мл* CCl_4 при облучении лампой (200 *вт*), отгоняют часть р-рителя и выделяют II; выход IIа 92%, т. пл. 139—146° (из хлф.); выход IIб 90%, т. пл. 138—144° (из хлф.). 5 *г* Iб, 150 *мл* $CHCl_3$, 0,65 *г* $(C_6H_5COO)_2$ (IX) и 6,5 *г* N-бромсукцинимида (X) кипятят 3 часа при облучении, прибавляют 7 *г* V в 75 *мл* $CHCl_3$, кипятят 1 час, осадок обрабатывают 40 *мл* HCl (pH 4), р-р кипятят 1 час и прибавляют 10 *мл* конц. HCl; выход IIIб 27%, т. пл. 240° (из воды) (ср. РЖХим, 1958, 14552). При 80°/1 *мм* IIIб превращается за 1 час в ангидрид. 1 *г* Iа, 40 *мл* CCl_4, 2,6 *г* X, 0,26 *г* IX кипятят при облучении 2,5 часа, фильтрат обрабатывают 30 *мл* 15%-ного КОН, через 15 мин. щел. р-р подкисляют и через 2 часа извлекают IIIа эфиром, выход 36%, т. пл. 118—120° (из воды). К р-ру 0,5 *г* IIIб и 0,2 *г* CH_3NO_2 в 4 *мл* спирта прибавляют при 5° 0,274 *г* NaOH в 4 *мл* воды, перемешивают 15 мин. при 10°, добавляют NaOH до образования прозрачного р-ра, приливают при 5° 2 *мл* конц. HCl + 3 *мл* воды и отфильтровывают *п*-(β-нитровинил)-фенилборную к-ту, выход 70%, т. пл. 289—290° (разл.; из водн. сп.). Смешивают при т-ре < 30° 1 *г* IIIб, 15 *мл* ацетона, 5 *мл* воды и 5 *мл* 10%-ного NaOH, через 4 часа (~20°) подкисляют и выделяют *п*-(β-ацетовинил)-фенилборную к-ту, выход 80%, т. пл. 205—212° (из водн. сп.). IIIа не реагирует с CH_3NO_2 или ацетоном. К р-ру 3,5 *г* KCN и 1 *г* IIIб в 7 *мл* воды прибавляют при 10° 0,57 *мл* конц. H_2SO_4 в 1,73 *мл* воды, фильтрат подкисляют 10%-ной HCl и через 10 мин. (10°) извлекают эфиром *п*-$(HO)_2BC_6H_4CH(OH)$-CN, т. пл. 104° (разл.). Из IIIб получен азин с т. пл. 295° [из водн. $HCON(CH_3)_2$]. При окислении $KMnO_4$ IIIб образуется *п*-$HOOCC_6H_4B(OH)_2$, выход 86%, т. пл. 219—220°. IIIб не вступает в р-ции Канницаро и бензоиновой конденсации. При кипячении с 20%-ным р-ром NaOH в атмосфере N_2 IIIа образует C_6H_5COOH. К р-ру 0,5 IIIа и 0,36 г $NH_2OH \cdot HCl$ в 20 *мл* горячей воды добавляют NaOH до pH 7, кипятят 15 мин. и подкисляют; выход VII 85%, т. пл. 150—155° (из воды). 5 *г* Iа бромируют 6 *г* Br_2 в CCl_4, как описано выше, р-р обрабатывают 80 *мл* 15%-ного р-ра КОН, через 1 час щел. р-р подкисляют; выход IV 70%, т. пл. 96—98° (из воды). 25 *г* Iа, 32,5 *г* X, 3,25 *г* IX и 350 *мл* $CHCl_3$ кипятят 3 часа, прибавляют 30 *г* V в 200 *мл* $CHCl_3$, кипятят 15 мин., осадок растворяют в 100 *мл* разб. HCl (pH 4), кипятят 1 час и отфильтровывают VI, выход 20%, т. пл. 308—309° (из $HCON(CH_3)_2$). При действии $NaNO_2$ + HCl (к-та) VI превращается в IV. К р-ру C_2H_5ONa (из 3,16 *г* Na и 300 *мл* спирта) прибавляют 28,8 *г* $CH_3CONHCH$-$(COOC_2H_5)_2$ и 19,7 *г* IIб, кипятят 11 час., приливают 12 *мл* 3 н. HCl, из фильтрата выделяют *п*-$(HO)_2BC_6H_4$-$CH_2C(COOC_2H_5)_2NHCOCH_3$ (XI), выход 67,7%, т. пл. 220—223° (из водн. сп.). 21,7 *г* XI и 180 *мл* 5%-ного р-ра NaOH кипятят 3,75 часа, прибавляют 90 *мл* 3 н. HCl, кипятят 1 час, выпаривают в вакууме и получают *п*-$(HO)_2BC_6H_4CH_2CH(COOH)NHCOCH_3$ (XII), выход 87%, т. пл. 168—170° (из воды). Р-р 16 *г* NaOH в 250 *мл* воды и 13,5 *г* XII кипятят 9 час., подкисляют 25 *мл* конц. HCl, добавляют NH_4OH до pH 6,2 и выпаривают в вакууме до 175 *мл*; выход VIII 74%, т. пл. 285—290 (разл.); хлоргидрат, т. пл. 200—203°. При длительном кипячении с 5%-ным р-ром NaOH VIII частично превращается в фенилаланин.

П. Аронович

70900. Получение галоидметильных производных алюминия диазоалифатическим методом. Альмаши Л., Фельмери И., Ганц А., Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 6, 1121—1123

Действием CH_2N_2 на AlX_3 синтезированы $Al(CH_2X)_3$ (I), где X = Cl (Iа) и Br (Iб). Моно- или ди-(галоидметильные) производные не обнаружены даже при соотношении CH_2N_2 и AlX_3, равном 1 : 3. AlF_3 не реагирует с CH_2N_2. К 3,1 *г* $AlCl_3$ при т-ре —50° в токе N_2 прибавляют за 1 час по каплям охлажд. эфирный р-р 3 *г* CH_2N_2, выход Iа 72%, т. кип. 108—109°/1,5 *мм*, 128—129°/4,5 *мм*, т. пл. 32—33°; в тех же условиях из 6,3 *г* $AlBr_3$ и 3 *г* CH_2N_2 получен Iб, выход 36,9%, т. кип. 119—120°/0,7 *мм* 132—133°/2 *мм*, т. пл. 47—48°. I неустойчивы, сильно дымят на воздухе, очень гигроскопичны, легко окисляются. С. Иоффе

70901. Винильные соединения кремния. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 5, 754—765

Обзор. Библ. 36 назв.

70902. Присоединение триэтилсилана к метилметакрилату, катализируемое платиной. Керри, Гаррисон (Platinum-catalyzed addition of triethylsilane to methyl methacrylate. Curry James W., Harrison George W., Jr), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 627—628 (англ.)

Реакцией $(C_2H_5)_3SiH$ (I) с $CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$ (II) в присутствии Pt/C получен $(C_2H_5)_3SiCH_2CH(CH_3)$-$COOCH_3$ (III), строение которого подтверждено спектрами ядерного магнитного резонанса. 0,172 моля I, 0,172 моля II и 0,17 *г* 0,06%-ного Pt/C кипятят 115,5 часа, т-ра поднимается от 97 до 150°, по охлаждении добавляют эфир, из фильтрата получен III, выход 30,6%, т. кип. 119,5—120°/23 *мм*, $n^{25}D$ 1,4421, d_4^{25} 0,8905. С. Иоффе

70903. Присоединение соединений силиллития, содержащих метильные и фенильные группы, к бензофенону в тетрагидрофуране. Гилман, Лихтенуолтер (The addition of silyllithium compounds containing methyl and phenyl groups to benzophenone in tetrahydrofuran. Gilman Henry, Lichtenwalter Glen D.), J. Amer. Chem., Soc., 1958, **80**, № 3, 607—608 (англ.)

Как и в случае $(C_6H_5)_3SiNa$ (РЖХим, 1955, 2112) р-ция $(CH_3)_n(C_6H_5)_{3-n}SiLi$ (Iа—в) (здесь и далее а *n* = 0, б *n* = 1, в *n* = 2) с $(C_6H_5)_2CO$ (II) в тетрагидрофуране (ТГФ) протекает с образованием SiO-связи и приводит к $(CH_3)_n(C_6H_5)_{3-n}SiOCH(C_6H_5)_2$ (IIIа—в). Строение III установлено по ИК-спектрам. К 38,6 ммоля II в 100 *мл* ТГФ прибавляют по каплям при пере-

мешивании р-р **Ia** (из 0,0193 моля $[(C_6H_5)_3Si]_2$ и 0,1 моля Li) в 100 *мл* ТГФ, через 10 час. обычным образом выделяют **IIIa**, выход 57%, т. пл. 83—84° (из сп.); из спирт. маточного р-ра побочно получено 0,35 *г* $(C_6H_5)_3SiOH$. 15,2 ммоля **II** и 7,6 ммоля **Iб** смешивают, как описано выше, через 3 часа после гидролиза, упаривания органич. слоя, обработки петр. эфиром выделено 0,15 *г* бензпинакона (**IV**); маточный р-р упаривают, остаток растворяют в спирте, выделено 0,21 *г* $[CH_3(C_6H_5)_2Si]_2$ (**V**), т. пл. 142—144°, из маточного р-ра получен **IIIб**, выход 19%, т. пл. 63—64° (из сп.). По-видимому, **IV** образуется путем сдваивания и последующего гидролиза радикала $(C_6H_5)_2COLi$, который первоначально возникает в реакционной смеси наряду с $CH_3(C_6H_5)_2Si$, дающим **V**. Аналогично **IIIб** из 37 ммолей **II** и 18,5 ммоля **Iв** за 10 час. получен **IIIв**, выход 20%, т. кип. 145—147°/0,05 *мм*, т. пл. 36—38°, $n^{20}D$ 1,5708; побочно выделено 0,5 *г* **IV** и 0,4 *г* бензгидрола. Ф. Величко

70904. **О взаимодействии алкилхлорсиланов с азотсодержащими продуктами присоединения к хлоралю.** Хенглейн, Грезер (Über Umsetzungen von Alkylchlorsilanen mit stickstoffhaltigen Additionsverbindungen des Chlorals. Henglein F. A., Gräser H.), Makromolek. Chem., 1958, **26**, № 3, 236—244 (нем.; рез. англ.)

Изучены р-ции $(CH_3)_3SiCl$ (**I**) и $(CH_3)_2SiCl_2$ (**II**) с $Cl_3CCH(NH_2)OH$ (**III**), $Cl_3CCH(NHOH)OH$ (**IV**), $Cl_3CCH(OH)NHCH(CH_3)_2$ (**V**), $Cl_2CCH(OH)NHCONH_2$ (**VI**) и $[Cl_3CCH(OH)NH]_2CO$ (**VII**). **III—VII** получены присоединением к Cl_3CCHO (**VIII**) NH_3, NH_2OH, *изо*-$C_3H_7NH_2$ (**IX**) и мочевины. Из эквимолярных кол-в **I** и **III** в $CHCl_3$ получен $[(CH_3)_3SiOCH(CCl_3)]_2NH$ в результате отщепления NH_3 от промежуточно образующегося $(CH_3)_3SiOCH(CCl_3)NH_2$, выход 77%, т. кип. 122—125°/1 *мм*, (разл.), т. пл. 103—104° (из петр. эф.); летуч с паром. Из эквимолярных кол-в **I** и **IV** в эфире получен $(CH_3)_3SiOCH(CCl_3)ONHCH(CCl_3)OSi(CH_3)_3$, выход 72%, т. пл. 78—79°. Из эквимолярных кол-в **I** и **VI** в $HCONH_2$ (**X**) выделен $(CH_3)_3SiOCH(CCl_3)NHCONH_2$, выход 76%, т. пл. 132—134°, который в CH_3CN присоединяет **VIII** с образованием $(CH_3)_3SiOCH(CCl_3)NHCONHCH(OH)CCl_3$ (**XI**), выход колич., т. пл. 180—183° (разл.). Из **XI** и **I** или из 2 молей **I** и 1 моля **VII** в **X** получен $[(CH_3)_3SiOCH(CCl_3)NH]_2CO$, выход 91%, т. пл. 180—181° (из CH_3OH). 1 мол. **II** реагирует с 2 молями **III** в $CHCl_3$ или с **IV** в эфире с образованием соответственно $(CH_3)_2SiOCH(CCl_3)NHCH(CCl_3)O$, выход 74%, т. кип. 108—113/1 *мм*, т. пл. 96—97° (из петр. эф.), и $(CH_3)_2SiOCH(CCl_3)ONHCH(CCl_3)O$, выход 73%, т. пл. 109—110°. Из 1 моля **II** и 2 молей **VI** в **X** получен $[H_2NCONHCH(CCl_3)O]_2Si(CH_3)_2$, выход 87%, т. пл. 142—143° (из CH_3OH). **II** и **VII** в эквимолярных кол-вах в **X** образуют $(CH_3)_2SiOCH(CCl_3)NHCONHCH(CCl_3)OSi(CH_3)_2OCH(CCl_3)NHCONHCH(CCl_3)O$, выход 86%, т. пл. 127° (из CH_3OH). При р-ции 60 *г* **VIII** с 23 *г* гексаметилендиамина в C_6H_6 при охлаждении получен диформилгексаметилендиамин, выход 79%, т. пл. 103—104 (из CH_3CN). Продукты взаимодействия **I** и **II** с **III—VII** устойчивы к действию воды и разб. к-т. При действии разб. щелочей отщепляется $CHCl_3$. К р-ру 22 *г* Na_2CO_3 в малом кол-ве воды добавляют 28 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и при охлаждении добавляют небольшими порциями 30 *г* **VIII**. Через 4 часа экстрагируют эфиром **IV**, выход 87,5%, т. пл. 96° (из хлф.). Из 40 *г* **VIII** в 70 *мл* петр. эфира и 15 *г* **IX** в 30 *мл* петр. эфира при охлаждении получен **V**, выход 96%, т. пл. 51°. При стоянии на воздухе разлагается на $CHCl_3$ и $HCONHCH(CH_3)_2$, т. кип. 218—220°/760 *мм*. Р-цию **I** или **II** с **III—VII** проводят в эфире, $CHCl_3$ или **X** в присутствии 5%-ного избытка C_5H_5N при охлаждении с последующим перемешиванием 3 часа при т-ре ~20°. С. Иоффе

70905. **Оловоорганические соединения с арильными группами большого объема. I. II, III. Две кристаллические формы гекса-(2-бифениллил)-дистаннана. IV. Ди-9-фенантрилолово.** Бер, Гелиус (Organozinnverbindungen mit raumfüllenden Arylgruppen. I. II. III. Über zwei kristalline Formen von Hexakis-biphenylyl-(2)-distannan. IV. Diphenanthryl-(9)-zinn. Bähr Gerhard, Gelius Rolf), Chem. Ber., 1958, **91**, № 4, 812—818, 818—824, 825—829 (нем.)

I. Синтезированы *о*-, *м*- и *n*-$Sn(C_6H_4C_6H_5)_4$ (**I — III**) из $SnCl_4$ и *о*-, *м*- и *n*-$C_6H_5C_6H_4Li$ (**IV, V, VI**). Действием HCl на **I** получен (*о*-$C_6H_5C_6H_4)_2SnCl_2$ (**VII**). Из $SnBr_4$ и *о*-$C_6H_5C_6H_4MgBr$ (**VIII**) получен (*о*-$C_6H_5C_6H_4)_3SnBr$ (**IX**). **I** более стоек, чем **II** и **III**. Приведены дебайеграммы **I, II, III**. 2-бромбифенил (**X**) получен из 2-аминобифенила с выходом 66—69%, т. кип. 140°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,6289. **IV** получен из **X** с выходом 89—94%. **VIII** получен из **X** в тетрагидрофуране (**XI**). 3-бромбифенил получен из 3-броманилина, выход 13—14%, т. кип. 139,5/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,6413. 4-бромбифенил получен из 4-аминобифенила, выход 36—41%, т. пл. 89,5°. 175 *мл* эфирно-бензольного р-ра (ЭБР) **IV** (86 ммоля) добавляют за 30 мин. к 25 ммолям $SnCl_4$ в 25 *мл* C_6H_6, отгоняют 100 *мл* р-рителя, кипятят 2 часа и гидролизуют разб. HBr, выход **I** 71,2%, т. пл. 300—301° (из *о*-дихлорбензола). Нагреванием 1,23 ммоля **I** с 21 ммолями $HgCl_2$ и 75 *мл* спирта 20 час. при 120° получена с выходом 90,5% *о*-$C_6H_5C_6H_4HgCl$. Пропусканием 1 час тока HCl в суспензию 15,7 ммоля **I** в 20 *мл* $CHCl_3$ получен с выходом 83,4% **VII**. 225 *мл* ЭБР, 0,17 моля **VIII** добавляют за 1 час к 41,5 ммоля $SnBr_4$ в 50 *мл* C_6H_6, кипятят 1 час и гидролизуют HBr, выход **IX** 76,9%, т. пл. 167,5—168° (из бутанола). Из 115 *мл* ЭБР 51,8 ммоля **V** и 10,4 ммоля $SnCl_4$ в 25 *мл* C_6H_6 после кипячения 1,5 часа получен **II**, выход 52,8%, т. пл. 145,5—145,8°. Из 32,8 ммоля **VI** в 75 *мл* ЭБР и 6,5 ммоля $SnCl_4$ в 25 *мл* C_6H_6 после кипячения 1 час и гидролиза HBr выход **III** 77,5%, т. пл. 268,5°. Все т-ры плавления исправлены.

II. Синтезированы тетра-9-фенантрилолово (**XII**), тетра-1-нафтилолово (**XIII**) и тетрамезитилолово (**XIV**) действием $SnCl_4$ на $C_{14}H_9Li$ (**XV**), 1-$C_{10}H_7Li$ (**XVI**) и $[(CH_3)_3C_6H_2]_3Li$ (**XVII**). 9-бромфенантрен (**XVIII**) получен бромированием фенантрена в CCl_4, выход 68—70%, т. кип. 215—220°/15 *мм*, т. пл. 64,5° (из абс. сп.); 2-броммезитилен (**XIX**) получен бромированием мезитилена в CCl_4, выход 62—65%, т. кип. 95—96°/10 *мм*. **XV** получен с выходом 55% р-цией **XVIII** с C_6H_5Li или C_4H_9Li в эфире. **XVI** получен из 1-$C_{10}H_7Br$ и C_4H_9Li. **XVII** получен из 0,1 моля **XIX** и 0,29 моля Li в смеси 75 *мл* эфира и 75 *мл* C_6H_6 с выходом 44%. Из суспензии 0,33 моля эфирата **XV** и 0,06 моля $SnCl_4$ в 50 *мл* C_6H_6 после кипячения 1 час выход **XII** 55%, т. разл. 360 и 370° (блок.) Пропусканием 45 мин. тока HCl в суспензию 1 *г* **XII** в 50 *мл* $CHCl_3$ получено 381 *мг* $(C_{14}H_9)_2SnCl_2$ наряду с 380 *мг* фенантрена. Из ЭБР 0,1 моля **XVI** и 0,017 моля $SnCl_4$ в 50 *мл* C_6H_6 получен после кипячения 2 часа и гидролиза **XIII**, выход 20—21%, т. разл. 310—320° (блок). Из 100 *мл* эфирно-толуольной суспензии, 40 ммолей **XVII** и 7,7 ммоля $SnCl_4$ в 25 *мл* толуола после кипячения 2 часа и гидролиза выход **XIV** 7,9,—15,3%, т. разл. 320° (блок.)

III. Получен $[(о\text{-}C_6H_5C_6H_4)_3Sn]_2$ (**XX**) в виде двух кристаллич. форм с т. пл. 170° (испр.) (**XXa**) и 288—289° (испр.) (**XXб**). **XXa** образуется при р-ции $SnCl_2$ с **IV** или **VIII** наряду с (*о*-$C_6H_5C_6H_4)_2Sn$ **XXб** полу-

чен р-цией **IX** с Na. **XXa** и **XXб** отличаются по кристаллич. структуре и растворимости и являются примером атропизомерии. К р-ру 47 ммолей **VIII** в 80 *мл* **XI** добавляют за 45 мин. 37 ммолей $SnCl_2$ в 50 *мл* **XI**, перемешивают 2 часа, после обычной обработки выход **XXa** 5,7%, бесцветные листочки, мало растворимы в горячем спирте, легко в горячем C_6H_6. **XXa** восстанавливает $KMnO_4$ в C_6H_6 или ацетоне, $HgCl_2$ при нагревании, присоединяет галоиды. К 0,44 моля Na в 200 *мл* ксилола при 50—80° добавляют 15,2 ммоля **IX** в 50 *мл* ксилола и осторожно нагревают не до кипения 30 мин., из фильтрата выделен в виде кристаллич. порошка **XXб**, выход 45,5%.

IV. Синтезировано ди-9-фенантрилолово (**XXI**) действием $SnCl_2$ на $C_{14}H_9MgBr$ (**XXII**). Из 0,1 моля **XVIII** в 100—150 *мл* XI при действии 0,14 моля Mg выход **XXII** 91—94%. К 37 ммоля $SnCl_2$ в 30 *мл* C_6H_6 добавляют за 1 час 100 *мл* ЭБР 89 ммолей **XXII**, перемешивают 2 часа при т-ре ~20°, выход **XXI** 69%, т. пл. 179—180° (испр.). Криоскопич. определение мол. веса **XXI** в дибромэтане указывает на степень ассоциаций от 1,5 до 2,7 в зависимости от условий.

С. Иоффе

70906. Получение йодистых алкилгерманиев и синтез новых смешанных тетраалкилгерманиев. Лебр, Мазролль (Préparation des iodoalcoylgermanes et synthèse de nouveaux tétraalcoylgermanes mixtes. Lesbre Michel, Mazerolles Pierre), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 11, 1708—1710 (франц.)

Действием J_2 в присутствии AlJ_3 на R_4Ge (**I**), где $R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, *изо*-C_4H_9 и *н*-C_5H_{11}, получены с колич. выходом R_3GeJ (**II**) наряду с RJ. Если **I** содержит свыше 12 атомов C, вместо RJ образуются RR. При р-ции J_2 с **I** ($R = C_3H_7$) образуются как RJ, так и RR. В тех же условиях действием J_2 на **II** ($R = C_2H_5$) получен $(C_2H_5)_2GeJ_2$ (**III**) наряду с C_2H_5J и C_4H_{10}. Действием J_2 на **III** получен $C_2H_5GeJ_3$ (**IV**) и C_4H_{10}. Р-цией R′MgX с **II**, **III** и **IV** получены соответственно $(C_2H_5)_3GeR'$ (**V**), $(C_2H_5)_2GeR_2'$ (**VI**) и $C_2H_5GeR'_3$ (**VII**), которые устойчивы к действию конц. H_2SO_4 на холоду и расщепляются J_2 только в присутствии AlJ_3. **I** (R = *изо*-C_4H_9), т. кип. 135°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4594, d_4^{20} 0,9374. Приводятся для **II** R, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: *изо*-C_4H_9, 137—138/13, 1,5098, 1,3543; *н*-C_5H_{11}, 184—185/11, 1,5023, 1,2686. Те же значения для **V** (везде приведены R′): CH_3, 135/760, 1,4332, 0,9906; C_3H_7, 73—74/20, 1,4460, 0,9810; *н*-C_4H_9, 91—92/20, 1,4483, 0,9711; *н*-C_5H_{11}, 104—105/20, 1,4495, 0,9625; то же для **VI**: CH_3, 108—109/760, 1,4421, 0,9885; *н*-C_4H_9, 109—110/14, 1,4516, 0,9547; то же для VII: CH_3, 79—80/760, 1,4090, 0,9843; *н*-C_5H_{11}, 148—149/7, 1,4565, 0,9274.

С. Иоффе

70907. Фосфорные эфиры 2-хлорэтанола. Фенилалкиловые эфиры 2-хлорэтилфосфорной кислоты. Навек, Мати (Esters phosphoriques du 2-chloroéthanol. Phényl-alcoylphosphates de 2-chloroéthyle. Navech Jacques, Mathis Ferdinand), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 13, 2001—2003 (франц.)

Реакцией $C_6H_5OPOCl_2$ со спиртами получены $C_6H_5OPO(OR)Cl$ (**I**). Приводятся для **I** R, т. кип. в °C/0,1 *мм*: CH_3, 90—91; C_2H_5, 94—95; C_3H_7, 105—108; *н*-C_4H_9, 120—122°. Из **I** и CH_2ClCH_2OH при т-ре ~ 20° в присутствии C_5H_5N получены следующие $C_6H_5OPO(OR)(OCH_2CH_2Cl)$ (приводятся R т. кип. в °C/0,1 *мм*): CH_3, 120—121; C_2H_5, 123—125, C_3H_7, 128—130; *н*-C_4H_9, 133—135.

С. Иоффе

70908. Исправление к статье: Кирсанов А. В., Деркач Г. И. «Эфиры N-фосфорной кислоты, трихлориминоуксусной кислоты и эфиры триоксифосфазотрихлорацетила», Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 1080—1083

К РЖХим, 1958, 4694.

70909. Синтезы циклических тримера и тетрамера дифенилфосфонитрида. Хейбер, Херринг, Лотон (Synthesis of cyclic trimeric and cyclic tetrameric diphenylphosphinic nitride. Haber C. P., Herring D. L., Lowton E. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2116—2117 (англ.)

Синтезированы $\overline{|N=P(C_6H_5)_2N=P(C_6H_5)_2N=P(C_6H_5)_2|}$ (**I**) и $\overline{|N=P(C_6H_5)_2N=P(C_6H_5)_2N=P(C_6H_5)_2N=P(C_6H_5)_2|}$ (**II**) взаимодействием $(C_6H_5)_2PCl_3$ (**III**) с NH_4Cl или с избытком жидкого NH_3. **I** и **II** устойчивы к кипячению с водой. Нагреванием в трубке 120 час. при 320—340° 2,82 моля $C_6H_5PCl_2$ получен $(C_6H_5)_2PCl$ (**IV**), выход 20%, т. кип. 110—112°/0,2—0,3 *мм*. Конденсируют при т-ре −196° 0,68 моля Cl_2 в смеси 300 *мл* CCl_4 и 0,68 моля **IV**, через 12 час. (−20°) перемешивают 2 часа при 25°, выход **III** 97%, т. пл. 194—200° (разл.; из бзл.). Смешивают 250 *мл* жидкого NH_3 при т-ре −196° и 0,172 моля **III**, перемешивают 2 часа при т-ре −40°, экстрагируют $CHCl_3$ смесь полимеров с выходом 65%, из которой кристаллизацией из C_6H_6 выделен **I**, выход 7%, т. пл. 230—232°, и **II**, выход 48%, т. пл. 319,5—321°. К смеси 0,206 моля NH_4Cl в 200 *мл* $CHCl_2CHCl_2$ добавляют в атмосфере N_2 0,095 моля **III** и нагревают 18 час. при 130—135°, выход **I** 4%, выход **II** 7%.

С. Иоффе

70910. Стереохимия асимметрических соединений фосфора. I. Расщепление моноэтилового эфира этилтиофосфиновой кислоты. Арон, Шрайн, Миллер (The stereochemistry of asymmetric phosphorus compounds. I. The resolution of O-ethyl ethylphosphonothioic acid. Aaron Herbert S., Shryne Thomas M., Miller Jacob I.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 107—110 (англ.)

$(C_2H_5O)C_2H_5P(S)OH$ (**I**) расщеплена на антиподы через соли с хинином (**II**) или бруцином (**III**). (−)-**I** и (+)-**I** не рацемизируются при перегонке в воде в присутствии к-ты или щелочи. Для аниона **I** предложено строение резонансного гибрида. Значение $[\alpha]D$ для (−)-**I** и аниона (−)-**I** меняется от конц-ий (−)-**I** и от добавок HCl или NaOH (перечисляются значения конц-ий (−)-**I** в *молях/л*, конц-ий добавленной HCl или NaOH, $\alpha_{набл}$, толщина слоя *дм*, $[\alpha]^0D$, $[\alpha]^0D$ аниона (−)-**I** (выборочные значения)): 0,0345, 0, −0,147 ± 0,006, 4, −6,9 ± 0,3, —; 0,265, 0,123 HCl, −0,077 ± 0,011, 1, −1,9 ± ± 0,3, −10,7 ± 0,2; 0,500, 0, −0,070 ± 0,015, 1, −0,9 ± 0,2, —; 0,0735, 4,7 HCl, +0,180 ± 0,006, 4, +4,0 ± 0,1, —; 0,146, 8 HCl, +0,195 ± 0,010, 2, +4,3 ± 0,2, —; 0,189, 12 HCl, −0,077 ± 0,007, 1, −2,6 ± 0,2, −10,8 ± 0,7; 0,240, 0,240 NaOH, −0,399 ± 0,007, 1, —; −10,8 ± 0,2; 0,048, 0,148 NaOH, −0,170 ± 0,007, 2, —, −11,5 ± 0,5. 78 ммоля **I** добавляют к р-ру 77 ммолей безводн. **II** в 300 *мл* ацетона, добавляют 300 *мл* эфира, из охлажд. р-ра через 6 час. выделено 15,9 *г* в-ва, т. пл. 139—146°. После трех перекристаллизаций получено 8,9 *г* моногидрата соли (−)-**I** с **II** ((−)-**IV**), т. пл. 151—153°, $[\alpha]^{26}D$ −96,1 ± 0,8°. Из маточного р-ра выделена соль **Iб** с **II** ((+)-**IV**), т. пл. 166—168°, $[\alpha]^{25}D$ −81,7 ± 0,6°. (−)-**IV** при 100°, переходит в безводн. соль, т. пл. 158—162°. Для выделения (−)-**I** к р-ру 49,3 *г* (−)-**IV** в 125 *мл* теплого CH_3OH добавляют р-р 4,5 *г* NaOH в 25 *мл* воды, затем добавляют 600 *мл* воды, водн. слой декантируют, обрабатывают $CHCl_3$, эфиром, подкислением водн. р-ра получено 12,9 *г* (−)-**I**, $n^{25}D$ 1,4880, $[\alpha]D$ −13,563 ± ± 0,006° (чистое в-во, 1 *дм*). Аналогично из (+)-**IV** получен (+)-**I**, выход 70%, т. кип. 89—90°/1—1,5 *мм*, $[\alpha]D$ +13,205 ± 0,013° (чистое в-во, 1 *дм*). 0,3 моля **I** добавляют к 0,3 моля **III** в 2 *л* горячего ацетона, при охлаждении отделяют 67 *г* в-ва, из которого после 6 перекристаллизаций из ацетона-эфира получено 17 *г* соли (−)-**I** и **III** ((−)-**V**), т. пл. 181—182°, $[\alpha]^{26}D$

$-14,9 \pm 0,2°$ ($\alpha_{набл}$ $-0,459 \pm 0,007°$, 1 *дм*, диметилформамид, *c* 3,066). К р-ру 12,2 *г* (—)-**V** в 50 *мл* CH_3OH добавляют 24 *мл* 1 н. NaOH и затем 300 *мл* воды, после обработки, аналогичной при выделении (—)-**I**, получено 2,52 *г* (+)-I, т. кип. 77—79°/0,3 *мм*, $n^{24,5}D$ 1,4885, $[\alpha]D$ $+10,6 \pm 0,2°$; моногидрат (+)-**V**, т. пл. 163—165°. Из (+)-V и дициклогексиламина (**VI**) получена соль (+)-I с **VI**, выход 81%, т. пл. 160—161°, $[\alpha]D$ $+6,90 \pm \pm 0,25°$ ($\alpha_{набл}$ $+0,357 \pm 0,013°$, CH_3OH, 1 *дм*, *c* 5,182). Соль I с VI, выход 92%, т. пл. 166—167,5°. Соль (—)-I с VI (из (—)-IV), т. пл. 158—160,5°, $[\alpha]^{25}D$ $-7,11 \pm 0,23°$ ($\alpha_{набл}$ $-0,153 \pm 0,005°$, CH_3OH, 1 *дм*, *c* 2,150). Ср. РЖХим, 1957, 23088. В. Гиляров

70911. Новый метод получения сурьмяноорганических соединений. Реутов О. А., Птицына О. А., Эртель Гюнтер (Neue Darstellungsmethode antimonorganischer Verbindungen. Reutow Oleg A., Ptizyna Olga A., Ertel Günter), Chem. Techn., 1958, 10, № 4, 201—202 (нем.)

Обзор, посвященный синтезу Sb-органич. соединений разложением двойных солей $(C_6H_5)_2JCl \cdot SbCl_3$ (т. пл. 167°), $[(C_6H_5)_2JCl]_2 \cdot SbCl_3$ (т. пл. 151°), $[(n\text{-}ClC_6H_4)_2JCl]_3 \cdot 2SbCl_3$ (т. пл. 174—176°) и др. в присутствии Sb в ацетоне или этилацетате. Библ. 28 назв. Я. Комиссаров

70912. Цис- и транс-2,3-дихлоргексафторбутен-2. Диккинсон, Хилл, Муран (*Cis*- and *trans*-2 : 3-dichlorohexafluorobut-2-ene. Dickinson F., Mrs, Hill R., Muray J.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1441—1443 (англ.)

В результате дехлорирования 2,2,3,3-тетрахлоргексафторбутана (I) получена смесь *цис*- (II) и *транс*- (III) $CF_3CCl{=}CClCF_3$. Строение **II** и **III** подтверждено ИК-спектрами и масс-спектрометрически. К смеси ~400 *г* Zn-пыли, 1,2 *л* C_4H_9OH и 5 *мл* лед. CH_3COOH при 85—95° прибавляли < 800 *г* I с одновременной отгонкой продукта р-ции, из которого после очистки и ректификации получено 70% смеси **II** и **III**, т. кип. 67—68,5°. Разделение II и III осуществлено хроматографированием при 85° на целите с дибутилфталатом в N_2 (20 *л/час*); II, т. кип. 67,9°, т. зам. —108°, $n^{20}D$ 1,3471; III, т. кип. 66,2°, т. зам. —53°, $n^{20}D$ 1,3477. А. Берлин

70913. Перегруппировка при присоединении фтора к 1,1-дифенилэтилену. Борнстейн, Борден (Rearrangement accompanying the addition of fluorine to 1 : 1-diphenylethylene. Bornstein J., Borden Margaret R.), Chemistry and Industry, 1958, № 15, 441—442 (англ.)

При присоединении фтора к 1,1-дифенилэтилену образуется не $(C_6H_5)_2CFCH_2F$ (см. Dimroth O., Bockemüller W., Ber., 1931, 64, 516), а продукт перегруппировки — α,α-дифтордибензил (I), т. пл. 65,5—65,8°. При кипячении с 25%-ным спирт. р-ром КОН I дал *транс*-α-фторстильбен (II), т. пл. 93,5—94°. Гидрирование I в спирте с Pd/C ведет к дибензилу, при нагревании I (170°) с $HgCl_2$ образуется **II**. Бромированием N-бромсукцинимидом I превращен в α′-бром-I (III), выход 64%, т. пл. 44—45°. В результате нагревания с Zn-пылью в спирте из III образуется II с выходом 74%, а при обработке КОН в кипящем этиленгликоле — α-бром-α′-фторстильбен (IV), выход 80%, т. кип. 101—103°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,6270. При окислении **II** и **IV** образуется C_6H_5COOH. При кипячении **III** с р-ром CH_3COOK в $HCON(CH_3)_2$ с последующим гидролизом образовавшегося ацетата нагреванием с 3%-ным спирт. р-ром КОН образуется 2,2-дифтор-1,2-дифенилэтанол (V), т. пл. 85,1—85,6°. V в кипящей водн. CH_3COOH окислен CrO_3 в α,α-дифтордезоксибензоин, т. кип. 80—100°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5527; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 180,1—181,1°. Приведены данные УФ- и ИК-спектров полученных в-в. А. Берлин

70914. Реакции фторолефинов. Сообщение 7. Присоединение хлорангидридов кислот к фтористому винилидену и трифторэтилену. Кнунянц И. Л., Стерлин Р. Н., Пинкина Л. Н., Дяткин Б. Л., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 3, 296—299

При пропускании $CF_2{=}CH_2$ через р-р 0,2 моля RCOCl и 0,2 моля $AlCl_3$ в 75 *мл* $CHCl_3$ при т-ре от —10 до —5°, последующем разложении смеси льдом и HCl получены $RCOCH_2CF_2Cl$ (I) [перечисляются R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. в °С 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ)]: CH_3, 44,5, 40—41/25, 1,3860, 1,2842, 114—115,5 (из сп.); C_2H_5, 48, 56—57/30, 1,3974, 1,2357, 95—98 (из сп.); C_3H_7, 33, 64—65/22, 1,4030, 1,1927, —. I обладают лакримогенным действием, при хранении выделяют HCl-газ. При встряхивании 0,15 моля $CF_2{=}CHF$, 0,25 моля CH_3COCl и 0,1 моля $AlCl_3$ при 20° 1 час с последующей отгонкой избытка хлорангидрида получен $CH_3COCHFCF_2Cl$ (II), выход 34%, т. кип. 99—100°, $n^{20}D$ 1,3638, d_4^{20} 1,3752; ДНФГ, т. пл. 101° (из бзл.-CH_3OH). Из 7,5 *г* **II**, 6,5 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 60 *мл* $(CH_3)_2O$ получен $CH_3COCF{=}CF_2 \cdot H_2O$, выход 21%, т. кип. 70—72°, $n^{20}D$ 1,3180, d_4^{20} 1,2972; ДНФГ, т. пл. 110—110,5° (из бзл.-CH_3OH). Сообщение 6 см. РЖХим, 1958, 36289. Р. Стерлин

70915. Фторорганические соединения. Часть V. Нестойкость некоторых 1,1-ди-Н-перфторалкоголятов натрия и ее влияние на выходы фторзамещенных эфиров. Фир, Троуэр, Витч (Organic fluorine compounds. Part V. The instability of some sodium 1 : 1-di-H-perfluoroalkoxides and its effect on the yields of fluoro-ethers. Fear E. J. P., Thrower J., Veitch J.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1322—1325 (англ.)

При взаимодействии CF_3CH_2ONa (I) или $C_3F_7CH_2ONa$ (II) с $(n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2)_2R$ [**III** $R = O(CH_2)_6O$, **IV** $R = O(CH_2)_{10}O$, **V** $R = O(CH_2CH_2O)_3$, **VI** $R = O(CH_2CH_2O)_4$], а также с *н*-бутил-*п*-толуолсульфонатом (VII), получены соответственно $CF_3CH_2O(CH_2CH_2O)_3CH_2CF_3$ (**VIII**), $C_3F_7CH_2ORCH_2C_3F_7$ [**IX** $R = (CH_2)_6O$, **X** $R = (CH_2)_{10}O$, **XI** $R = (CH_2CH_2O)_3$; **XII** $R = (CH_2CH_2O)_4$] и бутил-1,1-ди-Н-гептафторбутиловый эфир (**XIII**). Одновременно с **IX** образуется $C_3F_7CH_2O(CH_2)_6OSO_2C_6H_4CH_3$ (**XIV**). При нагревании (14,5 часа, 145—150°/0,005 *мм*) без р-рителя из 5,41 ммоля I получен 1 ммоль 2,2,2-трифторэтанола (XV), а из 3,1 ммоля II (8 час., 140°/0,01 *мм*) 1,44 ммоля 1,1-ди-Н-гептафторбутанола (**XVI**). При взаимодействии 0,06 моля **XV** в 40 *мл* эфира и 43 ммоля Na в N_2 с последующим высушиванием (18 час., 50°) получено 89% **I**, не содержащего F. Полученный в таких же условиях II содержал немного F. Из *п*-толуолсульфохлорида и соответствующего гликоля в пиридине получены следующие эфиры (перечислены в-во, выход в %, т. пл. в °С): **III**, 91, 71—72; **IV**, 90, 109—109,5; **V**, 87, 81—82; **VI**, 83, сироп. К 0,11 моля **XVI** в 100 *мл* диоксана прибавлено 0,1 *г-атома* Na, через 5,5 часа (60—70°) прибавлено 0,05 моля **III** и смесь нагревали 22 часа при 80°; выход **IX** 42%, т. кип. 91°/1,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,3395, выход **XIV** 7,2 *г*, т. кип. 166—169°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4410. Аналогично из **II** и **VII** в $C_2H_5O(CH_2CH_2O)_2C_2H_5$ (2 часа, 80°) получен **XIII**, выход 43%, т. кип. 124,5—125°/770 *мм*, $n^{20}D$ 1,3263, а также ряд неидентифицированных в-в. Действием **IV**—**VI** на алкоголяты Na (из **I**—**II**) в диоксане (2—5 час., 80—90°) получены следующие в-ва (перечислены выход в %, т. кип. в °С/*мм*): **VIII**, 75, 71—72/0,25; **X**, 78, 98—100/0,18; **XI**, 84, 92—98/0,2—0,25; **XII**, 66, 102—103/0,16. Часть IV см. РЖХим, 1957, 26901. А. Берлин

70916. Фторуглеродные азотсодержащие соединения. II. Синтез и свойства перфтордиметилглицина $(CF_3)_2NCF_2 \cdot COOH$. Янг, Дреснер (Fluorocarbon nitrogen compounds. II. The synthesis and properties of perfluorodimethylglycine, $(CF_3)_2NCF_2COOH$. Young

John A., Dresdner Richard D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 1889—1892 (англ.)

При электрохим. фторировании (см. сообщение I, РЖХим, 1957, 51330) N-диметиламида (I) или метилового эфира (II) N-диметилглицина образуется $(CF_3)_2NCF_2COF$ (III; IV к-та), а также продукты расщепления и циклизации: $(CF_3)_3N$ (V), $(CF_3)_2NCOF$ (VI), $CF_3NCF_2OCF_2CF_2$ (VII) и $(CF_3)_2NCFOCF_2N(CF_3)CF_2$ (VIII). При пиролизе Na-соли IV образуется III наряду с другими в-вами. К р-ру 5 молей $(CH_3)_2NH$ в 400 *мл* C_6H_6 за 3 часа при $\leqslant 10°$ прибавлено 1,6 моля $ClCH_2COOCH_3$; через 2 часа (0—20°) и 12 час. (~20°) получено 69% II, т. кип. 50°/25 *мм*, и 16% I, т. кип. 50°/0,5 *мм*. При нагревании II с избытком $(CH_3)_2NH$ (15 час., 100°) выход I 72%. При электролитич. фторировании 379 *г* I получено 300 *г* продукта р-ции, из которого ректификацией выделено ~ 15 *г* V, т. кип. —10,5°; 75 *г* фракции с т. кип. 11,5°, содержащей ~ 50% VI, превращенного действием CH_3OH в $(CF_3)_2NCOOCH_3$, т. кип. 73—76°; 75 *г* фракции, с т. кип. 22—26°, содержащей III, т. кип. 25°, и VII, т. кип. 21°; из остатка выделен VIII, т. кип. 81°. Из III получены: IV, т. кип. 131°, $n^{25}D$ 1,2940; метиловый эфир, т. кип. 90°, $n^{25}D$ 1,2930; этиловый эфир, т. кип. 104°; амид, т. пл. 88° (из бзл.); нитрил (из амида и P_2O_5), т. кип. 21°; Ag-соль (нестойкая), т. пл. 184° (разл.; из бзл.-гексана). Нагреванием (230°) 16 *г* Na-соли IV получено 4,5 *г* III.

А. Берлин

70917. Метод получения фторпроизводных кремния, олова и серы. Якубович А. Я., Макаров С. П., Гинсбург В. А., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 1036—1038

Взаимодействием CH_3COF (I) с алкоксипроизводными Sn, Si и S с замещением алкоксигрупп на F получены $(C_2H_5)_2(C_2H_5O)SnF$ (II), $(C_2H_5)_2SnF_2$ (III), SnF_4 (IV), $(C_4H_9O)_3SiF$ (V) и FSO_2OCH_3 (VI). $C_2H_5SiF_3$ (VII) и $(C_2H_5)_2SiF_2$ (VIII) получены р-цией SiF_4 (IX) с C_2H_5MgBr (X). В р-р 5 *г* $(C_2H_5)_2(C_2H_5O)_2Sn$ (XI) в 30 *мл* эфира при т-ре ~ 20° пропускают пары I (1 : 1), выделено 0,8 *г* из III, из фильтрата после упаривания получено 3,5 *г* нестойкого II, т. пл. 90—91°. Мол. вес II в C_6H_6 указывает на его ассоциацию. В р-р 2 *г* XI в 10 *мл* эфира пропускают пары I, выход III 85%. К охлажд. р-ру 10 *г* $(C_2H_5O)_4Sn$ в 40 *мл* C_6H_6 прибавляют 4 моля + 10% избытка I, после нагревания до кипения выделено 4 *г* IV. Нагревают 1 моль $(C_4H_9O)_4Si$ и 1 моль I 8 час. при 150° и 4 часа при 180°, получено 3,8 *г* V, т. кип. 133—134°/32 *мм*, 125—125,5°/30 *мм*, d_{20}^{20} 0,9383. В 0,5 *л* эфира при т-ре —60° пропускают IX и затем за 2 часа при той же т-ре добавляют по каплям 1 моль X в 600 *мл* эфира, пропускают еще 15 мин. IX, выход VII 40% (по взятому Mg), т. кип. —4—2°. Насыщают эфир IX при 10—15° и вводят 45—50 мин. 1 моль X по каплям, получено 10 *г* VIII, т. кип. 61,5—62°. В 12,5 *г* $(CH_3)_2SO_4$ при кипении пропускают 7 *г* I, выход VI 50—60%, т. кип. 92°, d_{20}^{20} 1,3998; выделено также 3 *г* CH_3COOCH_3 (XI) и 3,5 *г* смеси XI и VI.

С. Иоффе

70918. Получение ароматических фторпроизводных из хлорпроизводных. Ворожцов Н. Н., мл., Якобсон Г. Г., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 1, 122—124

Нагреванием 1,3-дихлор-4,6-динитробензола (I) или 1-фтор-3-хлор-4,6-динитробензола (II) с KF получен 1,3-дифтор-4,6-динитробензол (III). Из 4-хлор-3-нитрофенилметилсульфона (IV) и KF получен 4-фтор-3-нитрофенилметилсульфон (V) наряду с $(2\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}CH_3SO_2\text{-}C_6H_3)_2O$ (VI). 0,02 моля I и 3,48 *г* безводн. KF нагревают при перемешивании 9 час. при 170—180° и экстрагируют C_6H_6. III, выход 87%, т. пл. 75° (из сп.). Выход III из II 95%. Из *м*-хлоранилина получен с выходом 84% 1,3-фторхлорбензол, который нитрованием превращен в II с выходом 99%. 0,02 моля IV нагревают (10 час., 180°) с 1,5 *г* KF, возгоняется V, выход 67%, т. пл. 155—156°, из остатка выделен VI, выход 15%, т. пл. 245° (из ацетона). Из 0,1 *г* V в ацетоне и 1 капли анилина получено 0,13 *г* 4-метилсульфонил-2-нитродифениламина с т. пл. 125°. Гидролизом IV или VI 10%-ным р-ром NaOH получен 4-окси-3-нитрофенилметилсульфон (VII) с т. пл. 164° (из водн. ацетона). 0,1 *г* VII и 0,1 *г* V нагревают 2 часа при 190—200° с 0,2 *г* KF, после обработки водой получено 0,17 *г* VI.

С. Иоффе

70919. Синтез фенилдифторуксусной кислоты и ее производных. Ягупольский А. М., Белинская Р. В., Ж. общ. химии, 1958, № 3, 772—775

Для синтеза $C_6H_5CF_2COOH$ (I) $C_6H_5CH_2CN$ (II) действием SO_2Cl_2 превращен в $C_6H_5CCl_2CN$ (III), реагирующий с SbF_3 образованием $C_6H_5CF_2CN$ (IV), превращенный действием конц. H_2SO_4 в $C_6H_5CF_2CONH_2$ (V), из которого гидролизом 10%-ным NaOH получена I. Нитрованием I получена *м*-$O_2NC_6H_4CF_2COOH$ (VI), восстановленная до *м*-$H_2NC_6H_4CF_2COOH$ (VII). При действии J_2 на Ag-соль I образуется $C_6H_5CF_2C(=O)OCF_2C_6H_5$ (VIII). Значения р*K* для I и VI составляют 2,16 и 1,89. Из 58 *г* II и 332 *г* SO_2Cl_2 через 24 часа при т-ре ~ 20° получен III, выход 89,8%, т. кип. 91—92°8 *мм*. 30 *г* III и 34,6 *г* SbF_3 нагревают на голом пламени и отгоняют продукт р-ции, выход IV 42%, т. кип. 151—152°. Из 5 *г* IV и 20 *г* конц. H_2SO_4 через 24 час. при т-ре ~ 20° выход V 83%, т. пл. 114—115° (из воды). 14,5 *г* V кипятят 12 час. с 41,5 *мл* 10%-ного NaOH, подкисляют разб. H_2SO_4 и экстрагируют эфиром, выход I 82,2%, т. пл. 76—77° (из петр. эф.). Из 4 *г* I и 15 *мл* $SOCl_2$ (кипячение 6 час.) получен хлорангидрид I, выход 84%, т. кип. 67—68°/15 *мм*; этиловый эфир I, выход 61,5%, т. кип. 88—89°/9 *мм*; анилид I, выход колич., т. пл. 106—107° (из сп.). К смеси 3,5 *мл* конц. HNO_3 и 5,9 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют за 35 мин. 4 *г* I при 20—22°, через 1 час (17°) и 1 час (45°) выливают на лед, выход VI 78,6%, т. пл. 113—114° (из бзл.). Из 1,5 *г* VI, 1,7 *мл* конц. HCl, 1,7 *мл* воды и 1,5 *г* Fe-стружек при 60—80° (2 часа) после подщелачивания 10%-ным NaOH, фильтрования и подкисления фильтрата получена VII, выход 77,5%, т. разл. 235—240° (из воды). Из 5,8 *г* Na-соли I в 20 *мл* воды и 5 *г* $AgNO_3$ в 10 *мл* воды получена Ag-соль I, выход 81,3%, т. разл. 205° (из воды). Из 5,7 *г* Ag-соли I, 5,7 *г* J_2 в 25 *мл* CCl_4 при 65—70° за 1,5 часа получен VIII, выход 90%, т. пл. 65,5—66° (из петр. эф.). Нагреванием VIII с конц. H_2SO_4 получена C_6H_5COOH (IX), кипячением VIII с 10%-ным NaOH получена смесь IX и I.

С. Иоффе

70920. Ферроцен и родственные металлциклопентадиенилы. Новый класс металлоорганических соединений. Шлёгль (Ferrocen und verwandte Metallcyclopentadienyle. Eine neue Klasse metallorganischer Verbindungen. Schlögl K.), Österr. Chem.-Ztg., 1958, 59, № 7—8, 93—104 (нем.)

Обзор. Библ. 73 назв.

Я. К

70921 К. Практические работы по органической химии (Учебное пособие для вузов). Юрьев Ю. К., М., МГУ, 1957. Вып. 1. Синтезы с помощью цинк- и магнийорганических соединений. Полимеризация и деполимеризация. Поликонденсация. 127 стр., 3 р. 20 к.; Вып. 2. Общие правила работы. Сжатые газы. Растворители. Перегонка. Кристаллизация. Возгонка. Справочная и реферативная литература по органической химии. Примеры синтезов. 231 стр., илл., 5 р. 20 к.

70922 Д. Дегидратация алифатических и циклических спиртов и изомеризация продуктов дегидратации в присутствии гумбрина и асканита. Таварт-

киладзе Е. К. Автореф. дисс. канд. хим. н., Тбилисск. ун-т, Тбилиси, 1958

70923 Д. **Восстановительная димеризация производных α, β-ненасыщенных кислот. Вязанкин Н. С.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т элементооргани. соединений АН СССР, М., 1957

70924 Д. **Каталитическое самоокисление первичных ароматических аминов. Могилянский Я. Д.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, Минск, 1958

См. также разделы Промышленный органический синтез и Промышленный синтез красителей и рефераты: Соединения: алифатич. 71851, 71854; ароматич. 69773, 69777, 70152, 70157, 71648, 71727, 71730, 71770, 71771, 71850, 71852, 71861—71863; 22490Бх; гетероциклич. 69779, 70154, 70156, 71773—71780, 71782, 71842, 71850, 71854, 71855; элементоорган. 71849, 71853

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

70925. **Конденсация нитрометана с D-эритрозой, D-арабинозой, D-маннозой и D-*глицеро*-D-*гала*-гептозой в водной щелочи. Соуден, Томпсон** (The condensation of nitromethane with D-erythrose, D-arabinose, D-mannose and D-*glycero*-D-*gala*-heptose in aqueous alkali. Sowden John C., Thompson Robert R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 9, 2236—2237 (англ.)

При действии CH_3NO_2 (I) на альдозы в водн. или метанольном р-рах щелочи получается равновесная смесь исходных в-в и дезоксинитроальдитов (ДНА). Равновесие может быть смещено в сторону ДНА осаждением их в виде щел. солей из CH_3OH или кристаллизацией из водн. р-ра (для высокомолекулярных ДНА, малорастворимых в воде). 0,7 *г* D-эритрозы растворяют в 2 *экв* 2 н. NaOH, содержащем 2 *экв* I, через 30 мин. подкисляют 8%-ной HCl, деионизируют и концентрируют до сиропа, кристаллизующегося из абс. спирта с затравкой. Выход 1-дезокси-1-нитро-D-арабита ~ 7%, т. пл. 144—145°. Из 5 *г* D-арабинозы в тех же условиях выделяют (из 95%-ного спирта) 1-дезокси-1-нитро-D-маннит, выход 17,5%, и следы 1-дезокси-1-нитро-D-сорбита. 5 *г* D-маннозы в смеси 1,5 *экв* 5 н. NaOH и 10 *экв* I выдерживают 30 мин. при 20°, 15 час. при 0°, нейтрализуют HCl-к-той и отделяют 1-дезокси-1-нитро-D-*глицеро*-D-*гала*-гептит, выход 20%. Из 1 *г* D-*глицеро*-D-*гала*-гептозы с 5 *экв* I и 2 *экв* 5 н. NaOH (48 час., 20°) получают 1-дезокси-1-нитро-D-*эритро*-L-*манно*-октит, выход 42%, т. пл. 202—203° (из воды). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 54532. В. Зеленкова

70926. **Производные меркапталей сахаров. XII. Получение 5-тритил-2-дезокси-α-D-рибофуранозы. Циннер, Нимц, Феннер** (Derivate der Zucker-mercaptale. XII. Darstellung der 5-Trityl-2-desoxy-α-D-ribofuranose. Zinner Helmut, Nimz Horst, Venner Harry), Chem. Ber., 1958, **91**, № 3, 638—641 (нем.)

Впервые получена 5-тритил-2-дезокси-α-D-рибофураноза (I). Прямое тритилирование 2-дезокси-D-рибозы тритилхлоридом (II) в пиридине не дает положительных результатов. Исходным в-вом для получения I служат меркаптали 2-дезокси-D-рибозы; обработкой последних II в пиридине с последующим ацетилированием получают меркаптали 5-тритил-3,4-диацетил-2-дезокси-D-рибозы (МТАДР). Дезацетилирование последних р-ром $(CH_3O)_2Ba$ в CH_3OH дает меркаптали 5-тритил-2-дезокси-D-рибозы (МТДР) с почти колич. выходом, отщеплением от них меркаптанов получают I. Синтезированы следующие МТАДР [указываются радикал в меркаптале, выход в %, т. пл. в °С (р-ритель при перекристаллизации), $[\alpha]^{19}D$ (*c*; пиридин)]: $(C_2H_5)_2$, 73, 89 (разб. сп.), —8,2° (3,58); $(н\text{-}C_3H_7)_2$, 58, 92,5 (разб. *изо*-C_3H_7OH), —7,8° (4,46); $(изо\text{-}C_3H_7)_2$, 62, 89 (разб. CH_3OH), —21,8° (5,08); $(н\text{-}C_4H_9)_2$, 74—77, 71—72 (разб. C_3H_7), —7,7°, (2,87); $(изо\text{-}C_4H_9)_2$, 61, 66—67 (разб. CH_3OH) —6,1° (3,60). Получены МТДР [приведены радикал в меркаптале, выход в %, $[\alpha]^{17}D$ (*c*; пиридин)]: $(C_2H_5)_2$, 99, —11,7° (3,56); $(н\text{-}C_3H_7)_2$, 94, —10,1° (3,30); $(изо\text{-}C_3H_7)_2$, 99, —26,8° (3,65); $(н\text{-}C_4H_9)_2$, 98, —11,2° (3,74); $(изо\text{-}C_4H_9)_2$, 97, —11,2° (2,32). I синтезируют из 0,01 моля МТДР в 80 *мл* ацетона при размешивании с 10 *г* желтой HgO, 10 *г* $HgCl_2$, 2,5 *мл* воды 4 часа при 10°, далее обрабатывают по ранее приведенной методике (РЖХим, 1957, 23112); выход I 84%, т. пл. 111,5—112,5° (2 раза из смеси бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{1}D$ +33,3° (2 мин.) → +12,0° (7 час.; *c* 1,38; пиридин); $[\alpha]^{19}D$ +25,1° (4 мин.) → +12,0° (2 часа, *c* 3,91; пиридин). На основании величин уд. вращения авторы делают вывод, что I принадлежит к α-ряду, в р-ре она частично переходит в β-аномер. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 61059. Л. Михайлова

70927. **3,6-ангидро-α-D-галактопиранозил-1,4; 3,6 - диангидро-β-D-фруктозид. Химическое доказательство конфигурации аномерного центра фруктозной части сахарозы. Лемьё, Барретт** (3,6-anhydro-α-D-galactopyranosyl 1,4; 3,6-dianhydro-β-D-fructoside. A chemical proof of the configuration at the anomeric center of the fructose moiety of sucrose. Lemieux R. U., Barrette J. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2243—2246 (англ.)

Тритозилат сахарозы (I) при кипячении с C_2H_5ONa образует «триангидросахарозу» (II), т. пл. 163—164,5° (из сп.), $[\alpha]D$ +117° (*c* 0,9; вода) ([α] измерено везде при 20—25°); диацетат II, т. пл. 181,5—182,5° (из сп.), $[\alpha]D$ +128,6° (*c* 1,8; хлф.). 2,3,6,3′,4′-пентаацетат сахарозы, синтезированный по известной методике (РЖХим, 1957, 51353) (на основании свойств ф-ла изменена по сравнению с предложенной авторами цитированной работы), с избытком тозилхлорида превращается в пентаацетат 4,1′,6′-тритозилсахарозы (III), выход 91%, т. пл. 85—91°; III с NaJ в ацетоне (100°, 17 час.) дает с выходом 89% пентаацетат дитозилмонойодмонодезоксисахарозы (предполагается обмен тозильной группы у $C_{(6')}$), в то время как ацетилированный I при аналогичной обработке образует продукт, близкий по анализу к пентаацетату монотозилдийоддезоксисахарозы. Р-р 15 *г* III в 200 *мл* 1 н. C_2H_5ONa кипятят 2 часа, отгоняют спирт, экстрагируют этилацетатом 1 неделю, деионизируют и получают 3 : 6-ангидро-α-D-галактозил-1,4 : 3,6-диангидро-β-D-фруктозид (IV), выход 0,86 *г*, т. пл. 191—192,5° (из сп.), $[\alpha]D$ +137,5° (*c* 1,6; вода); диацетат IV, т. пл. 137,5—138,5° (из сп.), $[\alpha]D$ +94,3° (*c* 2; хлф.); дитозилат, т. пл. 158—159°, не изменяется с NaJ в ацетоне при 100° и с гидразином при 100°. IV не изменяется при обработке 25%-ным NaOH (100°, 24 часа), и при обработке гидразином (100°, 12 час.), расщепляется с 0,01 н. HCl (5 мин., 20°), окисляется $NaJO_4$ при pH 5. 3 : 6-ангидрогалактозный остаток в IV образуется, вероятно, в 3 стадии: 1) образование 3,4-эпоксидного кольца (инверсия у $C_{(4)}$), 2) его миграция в положение 2,3 (инверсия у $C_{(3)}$), 3) закрытие 3,6-ангидрокольца (обратная инверсия у $C_{(3)}$). Аналогичный механизм с образованием галактопроизводного предлагается для метилангидро-β-D-гексозида (Helferich B., Ber., 1930, **63B**, 2142), из которого должен получаться в таком случае 3,6-ангидро-β-D-галактозид. IV метилируют в диметил-3,6-ангидро-α-D-галактозил-1,4 : : 3,6-диангидро-β-D-фруктозид (V), т. пл. 105—106°

(из сп.), $[\alpha]D$ +48,6° (*c* 1,45; хлф.). При ацетолизе V с последующим деацетилированием выделяют 2,4-диметил-D-галактозу и 2,4-диметил-3,6-ангидро-D-галактозу. Предложена пространственная структура III, согласующаяся с рентгенографич. данными.

В. Зеленкова

70928. Аминосахара и родственные им соединения. Часть III. Кислотная реверсия 2-ацетамидо-2-дезокси-D-глюкозы (N-ацетил-D-глюкозамина). Фостер, Хортон (Amino-sugars and related compounds. Part III. Acid reversion of 2-acetamido-2-deoxy-D-glucose (N-acetyl-D-glucosamine). Foster A. B., Horton D.), J. Chem. Soc., 1958, May, 1890—1894 (англ.)

Длительное воздействие (4 недели) влажного HCl-газа на 2-ацетамидо-2-дезокси-D-глюкозу приводит к реверсии. Из продуктов р-ции выделены 2-ацетамидо-2-дезокси-6-(2-ацетамидо-2-дезокси-α- и β-глюкопиранозил)-D-глюкоза (α-I и β-I). Хлоргидрат глюкозамина в условиях р-ции реверсии не подвергается. В продуктах р-ции хроматографией на бумаге обнаружены также олигосахариды, α-I, т. пл. 215° (из сп.), $[M]^{13}D$ +593°, (*c* 1; вода); β-I, т. пл. 200° (из сп.-эф.; разл.), $[M]^{15,5}D$ +51° (*c* 1,2; вода). α-I восстанавливают $NaBH_4$, выход гидрата 2-ацетамидо-2-дезокси-6-(2-ацетамидо-2-дезокси-α-D-глюкопиранозил)-D-глюцита (α-II) 48%, т. пл. 116° (из сп.), $[M]D$ +328° (*c* 0,1; вода). β-I дает β-II, выход 35%, т. пл. 201—202° (из сп.), $[M]D$ —94° (*c* 2,1; вода). При периодатном окислении на 1 моль α-I за 72 часа расходуется 5,95 моля окислителя с образованием 3,6 моля HCOOH, CH_2O не был обнаружен. Сделан вывод, что в α-I не восстанавливающий остаток не является фуранозой и гликозидная связь находится в положении 1→6. Периодатным окислением 2-ацетамидо-2-дезокси-D-глюцита с последующим восстановлением со скелетным Ni (100°//75 *атм*) получен 2-ацетамидо-1,3-пропандиол (III), т. пл. 89—90° (из сп.-этилацетата). Гидролиз III 1 н. HCl (100°, 2 часа) дает хлоргидрат 2-амино-1,3-пропандиола, выход 87%, т. пл. 104° (из сп-этилацетата). β-I является мощным ростовым фактором по отношению к *Lactobacillus bifidus* var *Penn*. Приведены ИК-спектр α-I, β-I и родственных соединений. Часть II см. РЖХим, 1957, 66210.

Е. Алексеева

70929. О дубильных веществах коры ели. VIII. Строение пицеатаннолглюкозида. Эндрес (Über die Gerbstoffe der Fichtenrindé. VIII. Die Konstitution des Piceatannolglucosids. Endres Horst), Chem. Ber., 1958, 91, № 3, 636—638 (нем.)

Продолжено изучение строения «глюкозида E» (I), выделенного из лубяного слоя коры ели (РЖХим, 1957, 44728). Ранее было установлено, что аглюконовая часть I представляет собой 2,5,6,3′,4′-пентаокси-3,4-тетраметиленстильбен (II), названный пицеатаннолом (см. РЖХим, 1958, 61169). I содержит две молекулы глюкозы (III). Одна молекула III связана глюкозидной связью с гидроксилом в положении 4′ катехиновой части молекулы (РЖХим, 1958, 21564). Для установления положения OH-группы, с которой связана вторая молекула III, были использованы данные (РЖХим, 1958, 42277), согласно которым *о*-диоксигруппы в нейтр. среде почти не образует Al-комплекса, прибавление же CH_3COONa к спирт. р-ру $AlCl_3$ вызывает более сильное комплексообразование, которое заметно по незначительному батохромному эффекту в УФ-спектре, что и наблюдается в случае II: УФ-спектр II имеет λ(макс.) 325 *мμ* (в сп.), в р-ре $AlCl_3$ спектр II не изменяется, но при прибавлении CH_3COONa происходит сдвиг в красную область на 14 *мμ*. Спектр I идентичен со спектром II и в указанных условиях не показывает сдвига максимума, откуда следует, что вторая молекула глюкозы (III) связана с одной из соседних гидроксильных групп в тетралиновой половине I. Для точного установления этого положения I был метилирован, сахар отщеплен и освободившиеся гидроксильные группы ацетилированы. После окисления по двойной связи и дезацетилирования полученные в-ва разделены хроматографией на бумаге, причем выделены к-ты: изованилиновая и диметоксифенолкарбоновая, которая на основании отсутствия комплексообразования с $AlCl_3$ идентифицирована как 4-окси-1,3-диметокси-5,6,7,8-тетрагидронафтилинкарбоновая-2 к-та λ(макс.) 274 *мμ* (в сп.). Отсюда следует, что I представляет собой 2,6,4′-триокси-3,4-тетраметиленстильбен-5,3′-диглюкозид. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 61170.

Л. Михайлова

70930. Абсолютная конфигурация в ряду цитронеллаля. Лукеш, Зобачова, Плешек (Die absolute Konfiguration in der Citronellreihe. Lukeš Rudolf, Zobáčová Alena, Plešek Jaromír), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 3—4, 201—205 (нем.; рез. сербо-хорв.)

Авторы синтезировали исходя из (+)-цитронелловой к-ты (I) (+)-цитронеллол (II), (—)-цитронеллилбромид (III), (+)-2,6-диметилоктен (IV), (+)-цитронелламид (V), (—)-цитронеллнитрил (VI), метиловый эфир I и, основываясь на известной абс. конфигурации цитронеллаля, установили, что I—III, V и VI относятся к R-ряду, а IV — к S-ряду (о номенклатуре см. РЖХим, 1956, 71531). Исправлены ошибочные данные о вращении I и VI, опубликованные ранее (Herschmann Ch., Helv. chim. acta, 1949, 32, 2537). Неочищ. пулегон насыщают при охлаждении HCl (газ), выдерживают 12 час., перемешивают 4 часа при 20° с избытком 5%-ного водн. р-ра NaOH и выделяют I, т. кип. 112—113°/0,6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4540, d_4^{20} 0,9256, $\alpha^{20}D$ +7,78°, $[\alpha]^{20}D$ +8,40°; метиловый эфир I (получают действием CH_2N_2 в эфире), т. кип. 78°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4413, d_4^{20} 0,8973, $\alpha^{20}D$ +4,97°, $[\alpha]^{20}D$ +5,45°. 110 *г* I и 100 *г* $SOCl_2$ в 200 *мл* петр. эфира кипятят 2 часа, полученный хлорангидрид I (выход 50%, т. кип. 75—76°/2 *мм*) растворяют в эфире, р-р насыщают NH_3; выделяют V, выход 31%, считая на I, т. пл. 82—83° (из петр. эф.). При применении очищ. $SOCl_2$ выход хлорангидрида I достигает 90%. V получают также щел. гидролизом VI. При кипячении I с $SOCl_2$ без р-рителя и последующем действии NH_3 образуется (+)-амид 2,6-диметил-2-хлоргептановой-7 к-ты, т. пл. 109—110° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +7,6° (*l* 10 *см*; 0,5 *г* в 10 *мл* спирта). Нагревают смесь 12,5 *г* V, 20 *г* PCl_5 и 40 *мл* CCl_4, по окончанию экзотермич. р-ции кипятят 1 час, р-ритель и $POCl_3$ отгоняют в вакууме, к продукту р-ции добавляют 10%-ный водн. р-р NaOH, отгоняют с паром VI, выход 62%, т. кип. 107°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4491, d_4^{20} 0,8483, $\alpha^{20}D$ —8,30°, $[\alpha]^{20}D$ —9,78°. 6,6 *г* I восстанавливают с $LiAlH_4$ (2 *г*) в эфире (20°, 5 час.) до II, выход 94%, т. кип. 110°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4558, d_4^{20} 0,8558, $\alpha^{20}D$ +4,6°, $[\alpha]^{20}D$ +5,37°. К р-ру 5 *г* II в 20 *мл* петр. эфира и 2,4 *мл* пиридина добавляют при охлаждении 5 *г* PBr_3 в 15 *мл* петр. эфира, выдерживают 2 часа при 20° и выделяют III, выход 43%, т. кип. 111°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4756, d_4^{20} 1,1105, $\alpha^{20}D$ —7,70°, $[\alpha]^{20}D$ —6,93°. Mg-органич. производное III (из 1 *г* III и 0,12 *г* Mg в 30 *мл* эф.) разлагают разб. H_2SO_4, получают IV, выход 75%, т. кип. 59°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4330, d_4^{20} 0,7551, $\alpha^{20}D$ +9,1°, $[\alpha]^{20}D$ +12,1°.

Л. Бергельсон

70931. Попытка синтеза β-циклогераниолена. Алконьи, Сабо (Versuch einer Synthese des β-Cyclogeraniolens. Alkonyi I., Szabó D.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 2, 149—153 (нем.; рез. русск., англ.)

При гидрировании изофорона (I) образуется тетрагидропроизводное (II), изомерное так называемому *транс*-дигидроизофорону, полученному ранее восста-

новлением I посредством Na и спирта (Knoevenagel, Liebigs Ann. Chem., 1897, 297, 194). Дегидратацией II получен α-циклогераниолен (III) (1,1,3-триметилциклогексен-3), превращенный через нитрозат (IV) в 1,1,3-триметилциклогексен-2-он-4 (V). Восстановление семикарбазона V по Кижнеру приводит, против ожидания, не к β-циклогераниолену (1,1,3-триметилциклогексену-2) (VI), а к III. 26,55 *г* I гидрируют с Pt-чернью (2,5 *г*) в 100 *мл* лед. CH_3COOH до II, т. пл. 56,5° (очищают перегонкой при 14 *мм*). Смесь 23,1 *г* II и 40 *г* $ZnCl_2$ нагревают 1 час при 160°, эфиром извлекают III, выход 60%, т. кип. 138—140°, $n^{21}D$ 1,4450. К смеси 8 *г* III, 8 *мл* изоамилнитрита и 25 *мл* лед. CH_3COOH добавляют при 0° 12 *мл* конц. HNO_3, выпадает IV, выход 1,0—1,1 *г*, т. пл. 103—104°. 4,7 *г* IV кипятят 2 часа с р-ром 4 *г* Na в 60 *мл* CH_3OH, выливают в воду, эфиром извлекают оксим, который кипятят 2 часа с разб. H_2SO_4. Жидкий продукт р-ции (3,2 *г*) переводят в семикарбазон V, выход 2,3 *г*, т. пл. 158° (из водн. CH_3OH). 2,2 *г* семикарбазона V и р-р 1 *г* Na в 20 *мл* спирта нагревают в запаянной ампуле 8 час. при 165°, добавляют воду, эфиром извлекают 0,8 *г* VI, который растворяют в 30 *мл* петр. эфира и окисляют встряхиванием (2 дня) с р-ром 2,4 *г* $KMnO_4$ в 100 *мл* воды. Смесь подкисляют H_3PO_4, продукт перегоняют с паром в вакууме, из остатка (масло) получают семикарбазон изогероновой к-ты, т. пл. 193° (из сп.).

Л. Бергельсон

70932. Синтез триметилциклогексадиенкарбоновой кислоты. Алконьи, Сабо (Synthese einer Trimethylcyclohexadiencarbonsäure. Alkonyi I. Szabó D.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 3—4, 289—294 (нем.; рез. русск., англ.)

С целью синтеза β-циклогераниола исследована конденсация 1,1,3-триметилбутадиена-1,3 (I) с диенофилами. I не конденсируется с винилацетатом. При нагревании I с пропиоловой к-той (II) происходит экзотермич. полимеризация. Конденсация I с этиловым эфиром II (IIa) сопровождается миграцией двойной связи в продукте конденсации и приводит к этиловому эфиру (III) 2,2,4-триметилциклогексадиен-4,6-карбоновой-1 к-ты (IV). Строение IV доказано декарбоксилированием с образованием 1,1,3-триметилгексадиена-3,5, который при окислении с $KMnO_4$ дает сначала мезитоновую к-ту (V), а затем α,α-диметилянтарную к-ту (VI). Озонирование IV также приводит к V. Идентичность структуры диеновой системы в III и IV подтверждена сравнением УФ-спектров. Установлено, что 2,2,4-триметилциклогексен-3-карбоновая-1 к-та не декарбоксилируется при нагревании до 210—230° с Cu-порошком в среде хинолина или при перегонке над Cu-порошком при атмосферном давлении. 15 *г* I и 15 *г* IIa нагревают в запаянной ампуле 16 час. при 127° в присутствии гидрохинона. Разгонкой выделяют III, выход 16,2 *г*, т. кип. 89—100°/9,5 *мм*, $n^{22}D$ 1,4792, d_4^{22} 0,9594. Омылением 16 *г* III (7 *г* KOH, 50 *мл* изо-$C_5H_{11}OH$, кипячение 1,5 часа, отгонка р-рителя с паром) получают IV, выход 13 *г*, т. пл. 115° (из водн. сп. и бзл.-бзн.). 2,1 *г* IV озонируют в этилацетате (0°, 8 час.), выдерживают 12 час. с 4 *мл* H_2O_2, р-ритель и избыток H_2O_2 отгоняют с паром и выделяют V, выход 1,5 *г*; семикарбазон, т. пл. 185° (разл.; из водн. CH_3COOH). 12 *г* IV перегоняют над Cu-порошком при атмосферном давлении, дистиллят (1,3 *г*, т. кип. 132—135°) окисляют смесью 8 *г* $KMnO_4$ и 4 *г* соды в 200 *мл* воды, подкисляют H_3PO_4, MnO_2 растворяют добавлением 30%-ной H_2O_2, водн. р-р перколируют 1 день с эфиром. Объединенный органич. р-р экстрагируют р-ром $NaHCO_3$ (8 × 10 *мл*), вновь подкисляют, перколируют 1 день с эфиром, продукт растворяют в C_6H_6, через 12 час. выпадает VI, т. пл. 139—140° (из эф.-бзл.). Из маточного бензольного р-ра получают семикарбазон V. Приведены кривые УФ-спектров III и IV.

Л. Бергельсон

70933. Фотохимическое самоокисление терпинолена. 4. Самоокисление терпинолена в присутствии инициатора азо-*бис*-изобутиронитрила. Сайто, Тидзимацу, Китамура, Фусидзаки (Saito Masumi, Chijimatsu Yoshio, Kitamura Hiroyuki, Fushizaki Yasaburo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 12, 1600—1601 (японск.)

Изучен процесс окисления терпинолена (I) (100 *г*) в присутствии азо-*бис*-изобутиронитрила (II) (1 *г*) сухим воздухом (скорость 14—16 *л/час*) при 10, 20, 30, 40 или 50° и (иногда) освещении Hg-лампой. Установлено, что кол-во гидроперекиси I (III) увеличивается со временем и достигает определенного максимума для каждой т-ры. После обработки реакционной смеси Na_2SO_3 (для разрушения III) и разгонки выделены *n*-ментадиенол (через фталевый эфир) и пиперитон; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 222—223°. Кол-во смол увеличивается с ростом т-ры. Конечные продукты и ход р-ции не отличаются от таковых в случае самоокисления I в отсутствие инициаторов или в присутствии перекиси бензоила (IV). Действие II не отличается от действия IV, однако как инициатор самоокисления II уступает IV. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 71734.

Л. Яновская

70934. К изучению продуктов самоокисления лимонена. Шмидт (Zur Kenntnis der Autoxydationsprodukte des Limonens. Schmidt Harry), Suomen kem., 1958, 31, № 1, B61—B67 (нем.)

Первичным продуктом самоокисления (+)-лимонена [(+)-I] является (+)-окись I (II), переходящая затем в (+)-лимоненгликоль-1,2 (III), полученный также гидратацией II в мягких условиях. В более жестких условиях гидратация II приводит к (+)-1,2,8-триоксиментану (IV). Строение III устанавливается на основании правила *транс*-раскрытия окисного кольца и хим. свойств. Гидрирование III приводит к (+)-неоментандиолу-1,2 (1-оксинеокарвоментолу) (V), образующемуся также при гидроксилировании (+)-Δ'-*n*-ментена [(+)-VI] посредством H_2O_2. Окислением (+)-VI и (—)-VI с $KMnO_4$ получены (+)-ментандиол-1,2 [(+)-VII] и (—)-VII с *бис*-ориентацией OH-групп. (+)-VII образуется при каталитич. гидрировании стереоизомера III с т. пл. 71—72° (VIII), синтезированного ранее пиролизом (+)-1,2,8-триоксиментилацетата (Schmidt H., Chem. Ber., 1949, 82, 11). III и VIII окисляются $(CH_3COO)_4Pb$ примерно с одинаковой скоростью, тогда как в ряду ментандиолов-1,2 *транс*-гликоль окисляется медленнее *цис*-изомера. На основании этих и ранее полученных данных автор предлагает абс. конфигурации для всех стереоизомеров III. 2,2 *кг* I оставляют на 6 месяцев при 20° на рассеянном свету. Разгонкой в вакууме выделяют 1665 *г* неизменившегося I и 300 *г* перекисной фракции, из низкокипящей части которой повторным фракционированием получают II, выход 10 *г*, т. кип. 84—86°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4693, d_{15} 0,933, $[\alpha]D$ +60,4°. 4 *г* II и 20 *г* 0,1%-ной H_2SO_4 перемешивают 5 час. при 0°; получают III, т. пл. 72—73° (очищен перегонкой в вакууме). 4 *г* II встряхивают 30 час. при 20° с 40 *г* 1%-ной H_2SO_4, нейтрализуют содой, с паром отгоняют 0,2 *г* летучей фракции, остаток упаривают досуха, абс. спиртом извлекают IV, выход 3 *г*, т. пл. 135—136° (возг.), $[\alpha]D$ +54° (ацетон). 500 *г* (+)-I гидрируют с 5 *г* скелетного Ni при 70—90°

до (+)-VI, $n^{22}D$ 1,458, d_{15} 0,838, $[\alpha]D$ +93°. В тех же условиях 500 *г* (—)-I дают (—)-VI, выход 450 *г*, $n^{20}D$ 1,4605, d_{15} 0,8335, $[\alpha]D$ —92,6°. Окислением (+)-VI посредством $C_6H_5CO_3H$ синтезируют (+)-окись Δ'-ментена (IX), выход 80%, $n^{20}D$ 1,4530, d_{15} 0,9163, $[\alpha]D$ +46. 10 *г* IX встряхивают 2 часа с 50 *г* 0,05 н. H_2SO_4, отфильтровывают V, выход 5 *г*, т. кип. 142°/15 *мм*, т. пл. 88° (из бал.-петр. эф., 1 : 1), $[\alpha]D$ +44° (ацетон). 2 *г* (+)-неолимоненгликоля с т. пл. 60—61° (получен смешением антиподов) гидрируют со скелетным Ni в среде CH_3OH в автоклаве до (+)-неоментандиола, т. пл. 77—78° (из бал.). 14 *г* (+)-VI встряхивают 1 час со смесью 33 *г* $KMnO_4$, 14 *г* KOH, 400 *г* воды и 400 *г* льда, с паром отгоняют 3 *г* углеводородов, остаток фильтруют, упаривают, извлекают эфиром (+)-VIII, выход 1,5 *г*, т. пл. 76,5—77° (из воды), $[\alpha]D$ +14° (ацетон). (+)-VIII получают также гидрированием 3 *г* VIII со скелетным Ni в CH_3OH при 90° и 65 *ат*. 1,4 *г* (—)-VI окисляют $KMnO_4$ [как (+)-VI] до (—)-VIII, т. пл. 76—77° (из воды), $[\alpha]D$ —13° (ацетон). Л. Бергельсон

70935. Гидрирование окисей лимонена и пинена. Кергомар, Жене (Sur l'hydrogénation des époxydes de limonène et de pinène. Kergomard A., Geneix M.-Th., m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 394—396 (франц.)

При гидрировании со скелетным Ni при 20° и атмосферном давлении в среде спирта окись лимонена переходит в окись карвоментена (I), т. кип. 79—81°/14 *мм*, $n^{22}D$ 1,4501, d_{20}^{20} 0,904, α_j —53,5°. 90 *г* I гидрируют со скелетным Ni (10 *г*) в спирт. среде (100 *мл*) в автоклаве (120°, 80 *кг/см²*, 8 час.) до изокарвоментола (II), выход 45 *г* (неочищ.), т. кип. 105—107°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4742, d_{20}^{20} 0,913, α_j —18°. Окислением II с CrO_3 получают изокарвоментон (III), т. кип. 91—92°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4559, d_{20}^{20} 0,910, α_j —40,3°; 2,4-динитрофенилгидразон III, т. пл. 139—140°, $[\alpha]_j$ —114° (1%-ный р-р в этилацетате), $[\alpha]_j$ —137° (бзл.). 30 *г* III кипятят 2 часа с 1 *г* Na, отгоняют карвоментон, т. кип. 90—92°/12 *мм*, $n^{22}D$ 1,4547, d_{20}^{20} 0,900, α_j —11,6°; оксим, т. пл. 100—101°, $[\alpha]_j$ —41,8° (спирт). В тех же условиях II дает карвоментол, т. кип. 98—102°/11 *мм*, $n^{19}D$ 1,4630, d_{20}^{20} 0,901, α_j +8,2°. 125 *мл* окиси α-пинена гидрируют как I (85°, 50 *кг/см²*, 4 часа) до изопинокамфола (IV), выход 60%, т. кип. 103—104°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4830, $[\alpha]_j$ +25° (бзл.), т. пл. 55—56° (из разб. сп.), $[\alpha]_j$ +33° (бзл., 0,8%). Окислением IV с CrO_3 получают изопинокамфон (V), выход 90%, т. кип. 89°/12 *мм*, $n^{21}D$ 1,4730, α_j —8,5°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 151—152°, $[\alpha]_j$ +44° (бзл.); семикарбазон, т. пл. 215°. 30 *г* V кипятят 3 часа с 1 *г* Na, отгоняют пинокамфон (VI), т. кип. 86—89°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4270, α_j —15°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 169—170°, $[\alpha]_j$ —62,6° (бзл.); семикарбазон, т. пл. 226°. Приведены данные об УФ-спектрах 2,4-динитрофенилгидразонов III, V и VI. Л. Бергельсон

70936. Геометрическая изомерия гидронопола. Аллар, Виньялу, Лакомб (Sur l'isomérie géométrique de l'hydronopol. Allard Jean, Vignalou Camille, Lacombe Micheline), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 2, 196—198 (франц.)

Установлено, что гидронопол (I), образующийся при гидрировании нопола (РЖХим, 1957, 57600), обладает *цис*-конфигурацией. Конфигурация доказана синтезом I и *транс*-гидронопола (II) из *цис*- (III) и *транс*-миртанола (IV) и сравнением ИК-спектров I—IV. К 1020 *г* *l*-α-пинена (V) добавляют при нагревании на водяной бане р-р 340 *г* SeO_2 в 700 *мл* C_2H_5OH, кипятят 4 часа, отфильтровывают Se и отгоняют с паром продукт, из которого разгонкой выделяют 331 *г* непрореагировавшего V и 75 *г* смеси миртенола (VI) и миртеналя (VII), т. кип. 90—115°/15 *мм*. Из остатка, не отгоняющегося с паром, получают пиролизом в вакууме 295 *г* смеси VI и VII. Разделением посредством $NaHSO_3$ из объединенной смеси выделяют VI, выход 150 *г*, т. кип. 106—107°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4950, d_4^{25} 0,979, $[\alpha]D$ —43,4°; *n*-нитробензоат (НБ), т. пл. 85° (из CH_3OH), и VII, т. кип. 93—94°/14 *мм*, $n^{25}D$ 1,5030, d_4^{25} 0,923, $[\alpha]D$ —13,9°. 98 *г* VII гидрируют 30—40 час. в CH_3COOH с 6 *г* PtO_2 (катализатор вводят порциями по 1 *г* по мере замедления р-ции), продукт кипятят со спирт. р-ром K_2CO_3 и разгонкой выделяют III, выход 88 *г*, т. кип. 118°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4883, d_4^{25} 0,972, $[\alpha]D$ —21,7°; НБ, т. пл. 66° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —5,5° (0,0999 *г/мл*; бзл.). 45 *г* VII гидрируют с 1—2 *г* скелетного Ni (180°, 100 *кг/см²*, 2 часа), из продукта р-ции (35 *г*) получают НБ III и НБ IV, выход 60%, т. пл. 89—89,5° (из CH_3OH). К 50 *г* VI и 100 *г* Na в 50 *г* *изо*-$C_5H_{11}OH$ добавляют (3—4 часа) 1 *л* *изо*-$C_5H_{11}OH$, поддерживая кипение р-ра (атмосфера N_2). Выделяют IV, выход 20—25 *г*, т. кип. 117—119°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4870, d_4^{25} 0,966, $[\alpha]D$ —25,8°. Р-р 30 *г* IV в 50 *г* петр. эфира добавляют к 40 *г* PCl_5 в 100 *г* петр. эфира; после обработки выделяют миртанилхлорид (VIII), выход 11 *г*, т. кип. 99—100°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4873, $[\alpha]D$ —21,4°. К Mg-производному VIII (из 15,3 *г* VIII 2,4 *г* Mg и 50 *г* эфира) добавляют 2,7 *г* $(CH_2O)_n$, перемешивают 1 час, выдерживают 48 час. при 20°, кипятят 30 час., отгоняют бо́льшую часть эфира, кипятят 1 час; из продукта р-ции (11 *г*) получают НБ II, выход 9 *г*, т. пл. 42—42,5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —10,0° (0,104 *г/мл*; бзл.). Аналогично из III синтезируют I; НБ, т. пл. 56°. Омыление НБ II приводит к II, т. кип. 128°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4852, d_4^{25} 0,960, $[\alpha]^{25}D$ —29°. Приведены данные об ИК-спектрах I—IV. Л. Бергельсон

70937. Исследование природы рацемических модификаций оптически активных соединений в твердом состоянии. Часть XIV. Метиловый, этиловый, фениловый, *о*- и *п*-толиловые, α- и β-нафтиловые эфиры β-сульфокислоты *d*- и *dl*-камфоры. Сингх, Сарма (Studies on the nature of the racemic modifications of optically active compounds in the solid state. Part XIV. Methyl, ethyl, phenyl, *o*- & *p*-tolyl and α- & β-naphthyl camphor-β-sulphonates (*d*- & *dl*-). Singh Bawa Kartar, Sarma Ramagopal S.), J. Indian Chem. Soc., 1958, **35**, № 1, 49—52 (англ.)

По диаграммам плавкости (в координатах т. пл.— %*d*, %*dl*; т. пл.— %*l*, %*dl*) установлено, что рацемич. формой (РФ) метилового (I), этилового (II), *о*-(III) и *п*-толилового (IV), фенилового (V) и α-нафтилового (α-VI) эфиров β-сульфокислоты *d*-камфоры являются *dl*-соединения, а РФ β-VI является твердый р-р оптически активных изомеров с противоположными знаками вращения. Для получения III—VI смесь 1 моля β-сульфохлорида *d*-камфоры (VII), 1 моля C_6H_5OH или $C_{10}H_7OH$ и 10%-ного NaOH нагревают 15 мин. при 85—90°. Для получения I и II смесь 1 моля VII, CH_3OH или C_2H_5OH и 1 моля CH_3ONa или C_2H_5ONa выдерживают 15 мин. и выливают на лед. Перечисляются эфир, т. пл. в °С, *d* и *dl* и форма кристаллов: I, 61, тонкие пластинки, 57, D_0; II, 47, D_0, 37, D_0; III, 58, иглы, 87, прямоугольные кубики (ПК); IV, 64, призматич. иглы (ПИ), 62,5, D_0; V, 38, прямоугольные призмы; 53, ПИ; α-VI, 115, иглы; 121, ПК; β-VI, 100, прямоугольные пластинки; 97, D_0. *м*-Толиловый эфир β-сульфокислоты *dl*-камфоры, т. пл. 89°, ПК. Часть XIII см. РЖХим, 1958, 46885. С. Кустова

70938. Изучение синтеза псевдоионона по методу Каймеля и Сакса. Соси, Шопар-ди-Жан, Гё, Ризер, Ислер (Zur Kenntnis der Pseudojononsynthese nach Kimel und Sax. Saucy G., Chopard-dit Joan L. H. Guex W., Ryser G., Isler O.), Helv. chim. acta, 1958, **41**, № 1, 160—169 (нем.; рез. англ.)

При синтезе псевдоионона (I) пиролизом ацетилацетата дегидролиналоола (II) (ср. РЖХим, 1955, 32816) побочно образуется 4-(2'-метил-5'-изопропени-

циклопентен-1'-ил)-бутанол-2 (III), дающий при гидрировании 4-(2'-метил-5'-изопропилциклопентил)-бутанон-2 (IV). Строение III доказано превращением IV в 2-метил-5-изопропилциклопентанкарбоновую-1 к-ту (V) и 2-метил-5-изопропил-1-оксиметилциклопентан (VI). Рассмотрены возможные механизмы образования I и III из II. При пиролизе замещ. II также наблюдается побочное образование соединений типа III. Этим путем получены (перечисляются кетон, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$ и т. пл. в °C семикарбазона): 4-(2',3'-диметил-5'-изопропенилциклопентен-1'-ил)-бутанон-2, 50/0,05, 1,4800, 125; 3-метил-III, 53/0,2, 1,4804, 177—180; 3-(пропен-2'-ил)-III, 75/0,1, 1,4869, 169—171; 4-[2'- метил-5'-(циклогексен-1''-ил)- циклопентен-1'-ил]-бутанон-2, 155/13, 1,5050, 117. 300 *г* III гидрируют в 600 *мл* петр. эфира в присутствии 10 *г* 5%-ного Pd/C при давлении H_2 100 *ати* (1 час при 20° и 10 час. при 100°) и разгонкой продукта р-ции на колонке эффективностью 100 теоретич. тарелок выделяют IV, выход 180—210 *г*, т. кип. 113,2—116°/4,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4536; семикарбазон, т. пл. 117—118° (из петр. эф.). К 5 *л* 3 н. NaOH прибавляют за 15 мин. при размешивании 600 *г* Br_2 и затем, не охлаждая, 200 *г* IV; смесь размешивают 3—5 час. при 40—50° и 12 час. при ~ 20° и выделяют 3-(2'- метил-5'- изопропилциклопентил)- пропионовую к-ту (VII), выход 170—190 *г*, т. кип. 124°/0,05 *мм*, $n^{26}D$ 1,4621; соль с S-бензилизотиомочевиной (СБ), т. пл. 136—137° (из CH_3OH-ацетона). VII (180 *г*) кипячением 15 час. с 90 *мл* CH_3OH и 3 *мл* конц. H_2SO_4 в 280 *мл* $(CH_2Cl)_2$ превращают в метиловый эфир VII (VIII), выход 100—120 *г*, т. кип. 67°/0,02 *мм*, $n^{24}D$ 1,4518, d_4^{20} 0,9331. К эфирному р-ру C_6H_5MgBr (из 14,5 *г* Mg и 87 *г* C_6H_5Br) за 1 час прибавляют р-р 53 *г* VIII в 100 *мл* CH_2Cl_2, смесь кипятят 2 часа и разлагают р-ром NH_4Cl; выделенный дифенилкарбинол (IX) (~ 80 *г*) дегидратируют кипячением 12 час. в 160 *мл* лед. CH_3COOH в присутствии 0,5 *г* йода и получают 3-(2'-метил-5'-изопропилциклопентил)-1,1-дифенилпропен-1 (X), выход 70 *г*, $n^{22}D$ 1,5600. К р-ру 70 *г* X в 350 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют, поддерживая т-ру 60°, р-р 75 *г* CrO_3 в 75 *мл* воды и 75 *мл* лед. CH_3COOH, размешивают еще 1 час и выделяют (2-метил-5-изопропилциклопентил)-уксусную к-ту (XI), выход 25 *г*, т. кип. 106°/0,04 *мм*, $n^{24}D$ 1,4591; СБ, т. пл. 129,5—130° (из CH_3OH-ацетона); метиловый эфир (XII), т. кип. 59°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,4439, d_4^{20} 0,9286. XI получена также взаимодействием IV (98 *г*) с C_6H_5MgBr (из 14,5 *г* Mg и 87 *г* C_6H_5Br) с последующей дегидратацией образующегося фенилкарбинола аналогично IX. Продукт дегидратации при окислении CrO_3 дал XI, выход 45 *г*. Аналогично превращению VIII → IX → X → XI из XI (99 *г*) получают V, выход 46 *г*, т. кип. 105°/0,05 *мм*, $n^{23}D$ 1,4552, d_4^{20} 0,9656; СБ, т. пл. 117,5—118° (из CH_3OH-ацетона); метиловый эфир (XIII), т. кип. 47°/0,05 *мм*, $n^{22}D$ 1,4415, d_4^{20} 0,9290. К р-ру 3,8 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* абс. эфира прибавляют при 0° за 1 час р-р 18,4 *г* XIII в 50 *мл* абс. эфира, смесь кипятят 1 час и выделяют VI, выход 15,4 *г*, т. кип. 68—69°/0,08 *мм*, $n^{20}D$ 1,4591, d_4^{20} 0,8980; *п*-нитробензоат (НБ), т. пл. 61—62° (из разб. CH_3OH). Т-ра кипения, $n^{20}D$ и ИК-спектры V, XIII и VI совпадают с таковыми для оптич. активной пулегановой к-ты (XIV), $[\alpha]^{24}D$ +13,4° (*c* 1,2; CH_3OH), метилового эфира XIV и пулеганола (XV), синтезированных из оптич. активного пулегона. Т-ры плавления СБ XIV (113—114°) и НБ XV (50—51°) отличаются от т-р плавления СБ V и НБ VI, однако их смешанные пробы не дают депрессии. Это указывает на то, что V является *dl*-XIV. При восстановлении 4-(2'-метил-5'-изопропилциклопентен-1'-ил)-бутанона-2 $LiAlH_4$ в эфире при 0° получен 4-(2'-метил-5'-изопропилциклопентен-1'-ил)-бутанол-2 (XVI), т. кип. 113—114,2°/4,7 *мм*, $n^{22}D$ 1,4763, d_4^{20} 0,9094. Приведены кривые ИК-спектра VI и спектра комб. расс. света XVI. Все т-ры плавления исправлены. В. Коптюг

70939. Циклизация гомологичных сесквитерпеновых кислот. II. Конфигурация полученных полным синтезом стереоизомерных *dl*-лактонов состава $C_{16}H_{26}O_2$. Луциус (Cyclisation homologer Sesquiterpensäuren. II. Konfiguration der totalsynthetischen stereoisomeren *dl*-Laktone $C_{16}H_{26}O_2$. Lucius G.), Arch. Pharmazie, 1958, 291/63, № 2, 57—66 (нем.)

Циклизация этилового эфира α-моноциклo-β,γ-гомофарнезиловой к-ты (I) (II к-та) под влиянием HCOOH и H_2SO_4 привела (с общим выходом 20—25%) к смеси трех стереоизомерных лактонов с т. пл. 100° (III), т. пл. 97—98° (IV) и т. пл. 78—79° (V). Определение скоростей раскрытия лактонных циклов в III—V показало, что эти скорости попарно совпадают со скоростями омыления известных оптически активных стереоизомерных лактонов аналогичной структуры, конфигурация которых была установлена, а именно: одинаковыми оказались скорости омыления III и лактона с т. пл. 124° (VI) (Helv. chim. acta, 1931, 14, 645), IV и лактона с т. пл. 133° (VII) (там же, 1942, 25, 621) и V и лактона с т. пл. 93° (VIII) (там же, 1950, 33, 1251, 1308). Поскольку VI—VIII содержат систему *транс*-декалина, то эта же система колец должна присутствовать и в III—V и при обработке CH_3OH и H_2SO_4, и последующем омылении они дадут одну и ту же *dl*-*транс*-β-бициклогомофарнезиловую к-ту (IX). Однако IX была получена только из IV; из III образовалась *dl*-*цис*-β-бициклогомофарнезиловая к-та (X), а из V кристаллич. к-та выделена не была. Конфигурацию IV и V удалось установить с помощью

III IV, VII V, VIII VI

ИК-спектров, рассмотрение которых показало, что IV является рацемич. формой VII, а V рацематом VIII. На основании различия ИК-спектров III и VI, конформационного анализа теоретически возможных структур и факта образования из III отличной от IX к-ты (которой приписано строение X) авторы придают III конфигурацию, содержащую систему *цис*-декалина. Получение при циклизации I смеси лактонов с *цис*- и *транс*-декалиновыми структурами указывает, что эта р-ция протекает, вероятно, через промежуточный карбониевый ион $(CH_3)_2CCH_2CH_2CH_2C^+(CH_3)CH$-$CH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_2COOC_2H_5$ (XI). Циклизация этилового эфира β-моноцикло-β,γ-гомофарнезиловой к-ты (XII) (XIII к-та) под влиянием $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ привела к IX, при обработке HCOOH и H_2SO_4, давшей IV, тогда как при аналогичной циклизации β-моноциклофарнезиловой к-ты (см. сообщение I, РЖХим, 1957, 26948) образовалась бициклич. к-та *цис*-декалиновой структуры. К суспензии 51 *г* мелкораздробленного Na в 750 *мл* толуола прибавляют 5 *мл* абс. спирта, а затем при 18° за 4,5 часа смесь 400 *г* α-дигидроионона и 260 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$, после чего перемешивают еще 3 часа. Реакционную смесь разлагают водой, неочищ. глицидный эфир (530 *г*) омыляют в глицидную к-ту (449 *г*), которую расщепляют, прибавляя по каплям в нагретую до 180—200° колбу (20 *мм*), и получают α-дигидроионилформальдегид (XIV), выход 62.5%, т. кип. 123—124°/10,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4812, d_{15}^{15} 0,9276. Аналогично из β-дигидроионона приготовляют β-дигидроионилформальдегид (XV), выход 53%, т. кип. 129—130°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4851, d_{15}^{15} 0,9327. Смесь 38,5 *г* XIV, 19,3 *г* малоновой к-ты, 30,6 *г* C_5H_5N и 0,5 *г* пиперидина перемешивают 7 час. при 100° и получают α-моноцикло-α,β-гомофарнезиловую к-ту (XVI), выход 61%,

т. кип. 160—161°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4969, d_{15}^{25} 0,9729; S-бензилтиурониевая соль (S-соль), т. пл. 156°; этиловый эфир, т. кип. 130°/0,55 *мм*, $n^{20}D$ 1,4850, d_{15}^{15} 0,9448; метиловый эфир, т. кип. 120—122°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4878, d_{15}^{15} 0,9600. Аналогично из 100 *г* **XV**, 85 *г* C_5H_5N, 52 *г* малоновой к-ты и 1 *г* пиперидина синтезируют β-моноцикло-α,β-гомофарнезиловую к-ту (**XVII**), выход 39,3%, т. кип. 163—164°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4974, d_{15}^{25} 0,9786; S-соль, т. пл. 154,5—155°; этиловый эфир, т. кип. 130—131°/0,15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4868; d_{15}^{15} 0,9536. Смесь 300 *г* **XVI** и 3 *кг* 40%-ного р-ра KOH нагревают 8 час. при 110°, образовавшуюся неочищ. к-ту (315 *г*) смешивают с 2,5 *л* спирта и 835 *мл* 1 н. спирт. р-ра HCl, выдерживают 3 часа при т-ре ~ 20° и получают **I** (выход 48%, т. кип. 117—121°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4822, d_{15}^{15} 0,9461), при омылении образующий **II**, $n^{20}D$ 1,4822, d_{15}^{15} 0,9861; S-соль, т. пл. 134°. Подобным же образом из **XVII** синтезируют **XII** (выход 50%, т. кип. 131—141°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4853, d_{15}^{15} 0,9504), при омылении превращающийся в **XIII**, $n^{20}D$ 1,4992, d_{15}^{15} 0,9899; S-соль, т. пл. 136—136.5°. К смеси 250 *мл* 99%-ной HCOOH и 15 *мл* конц. H_2SO_4 при 30—40° осторожно прибавляют 140 *г* **I**, нагревают 2 часа при 60°, выливают в лед, экстрагируют, обрабатывают экстракт р-ром Na_2CO_3 и из органич. слоя после перегонки, кипячения (2 часа) с 10%-ным KOH в CH_3OH и экстрагирования выделяют **IV**, выход 2,8%. Маточный р-р подкисляют, экстрагируют, экстракт обрабатывают р-ром Na_2CO_3 и в органич. слое получают **III**, выход 8,3%. При подкислении содового экстракта получают оксикислоту состава $C_{16}H_{28}O_3$ (**XVIII**) (выход 0,96%, т. пл. 138°), которая при нагревании до 100° превратилась в **V**. При аналогичной циклизации **XII** получают смесь **III** (выход 6,2%), **IV** (выход 4,6%) и **XVIII**, выход 0,58%. Действием CH_2N_2 превращают 1,5 *г* **XVIII** в метиловый эфир, который восстанавливают $LiAlH_4$ и получают соответствующий гликоль, выход 1,2 *г*, т. пл. 168,5—169° (из петр. эф.-сп.). Аналогично приготовляют гликоль из **III** (**XIX**) [т. пл. 138—139° (из петр. эф.-сп.)] и гликоль из **IV** (**XX**), т. пл. 124—125° (из петр. эф.-сп.). При нагревании **XIX** и **XX** с β-нафталинсульфокислотой получают соответствующие окиси (т. кип. 160—162°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5097, d_{15}^{15} 0,9952, и т. кип. 155—156°/9,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5039, d_{15}^{15} 0,9937), обладающие запахом амбры. Смесь 1,5 *г* **IV**, 80 *мл* CH_3OH и 10 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 32 часа, продукт р-ции (после перегонки) омыляют кипячением (4 часа) с р-ром 1,8 *г* KOH в 36 *мл* CH_3OH и получают **IX**, выход 0,6 *г*, т. пл. 127,5—128,5° (из *н*-гексана). Аналогично из 3,5 *г* **III** получают **X**, выход 2,3 *г*, т. пл. 124—125° (из *н*-гексана). К р-ру 40 *г* **XII** в 100 *мл* C_6H_6 при 30—40° за 50 мин. прибавляют смесь 40 *мл* $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ и 400 *мл* C_6H_6, перемешивают 6 час., выдерживают ~ 12 час. при т-ре ~ 20° и после перегонки и омыления получают **IX** (выход 4,5 *г*), 50 *мг* которой нагревают 5 час. при 60—70° с 3,5 *мл* 99,5%-ной HCOOH и 0,2 *мл* конц. H_2SO_4 и получают **IV**, выход 40 *мг*.

В. Андреев

70940. К изучению тритерпенов. Сообщение 194. Строение эсцигенина. Каинелли, Мелера, Аригони, Егер (Zur Kenntnis der Triterpene. 194 Mitteilung. Konstitution des Äscigenins. Cainelli G., Melera A., Arigoni D., Jeger O.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2390—2409 (нем.)

Установлено, что эсцигенин (I R = CH_2OH), аглюкон сапонина эсцина (Ia), выделенного из семян каштана *Aesculus hippocastanum* L. (Ruzicka L. и др., Helv. chim. acta., 1949, 32, 2057), представляют собой Δ^{12}-16α,21α-эпоксиолеанентетрол-3β,22β,24,28. Вопрос о том, что является истинным аглюконом I или гипотетич. Δ^{12}-олеаненгексаол-3β,16α,21α,22β,24,28, переходящий в I в условиях кислого гидролиза **Ia**, остается открытым. Наличие в I двух 1,3-гликольных группировок, из которых одна носит первично-третичный, а вторая первично-вторичный характер, установлено следующими превращениями: 660 *мг* тетраацетата I, 15 *мл* C_6H_6 и 3,5 *мл* 0,285 н. метанольного р-ра KOH выдерживают 20 час. при 20°, продукт р-ции хроматографируют (хроматографирование везде на Al_2O_3). $CHCl_3$ и смесью $CHCl$-CH_3OH (100 : 2) вымывают 3,22,24-триацетат I (II), выход 461 *мг* (здесь и далее указаны выходы неочищ. продуктов), т. пл. 234—235° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +51° (*c* 0,7773). Смесь 60 *мг* **II**, 10 *мл* ацетона и 0,1 *мл* 21%-ной H_2SO_4 выдерживают 10 мин. при 0°, выливают в разб. р-р $NaHCO_3$ и выделяют ацетонильное производное 3β,24-диацетата **I** (**III**), выход 60 *мг*, т. пл. 232—233° [из CH_3OH, затем возгонка в вакууме (ВВ)], $[\alpha]D$ +34° (*c* 0,823). К 3,3 *г* **III** в 20 *мл* CH_2Cl_2 добавляют р-р 7 капель конц. H_2SO_4 в 70 *мл* CH_3OH, упаривают до 50 *мл*, при разбавлении водой выпадает 3β,24-диацетат **I** (**IIIa**), выход 2,52 *г*, т. пл. 234—235° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), $[\alpha]D$ +48° (*c* 0,995). 550 *мг* **III** кипятят 2 часа с 20 *мл* 5%-ного метанольного р-ра KOH, добавляют 40 *мл* горячей воды, выдерживают 2 часа при т-ре —2° и отфильтровывают моноацетонилэсцигенин (IV), выход 474 *мг*, т. пл. 281—282° (из ацетона-гексана, ВВ). **IV** получают также непосредственно из **I**. Суспензию 2 *г* **I** в 60 *мл* абс. ацетона, содержащего 25 капель конц. H_2SO_4, перемешивают 45 мин. при 20°, смесь выливают в водн. р-р $NaHCO_3$, продукт р-ции хроматографируют. Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (4 : 1) вымывают *бис*-ацетонилэсцигенин, выход 650 *мг*, т. пл. 200—201° (из ацетона, ВВ), $[\alpha]D$ +42° (*c* 0,97), чистым $CHCl_3$ вымывают **IV**, выход 1,45 *г*. Ацетилирование **IV** [пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 5 час.] приводит к **III**. Р-р 225 *мг* **IV** в 5 *мл* пиридина добавляют к суспензии 250 *мг* CrO_3 в 5 *мл* пиридина, выдерживают 12 час. при 20°, продукт р-ции разделяют на кислую и нейтр. фракции, из последней при стоянии в метанольном р-ре выпадает ацетонильное производное 16α,21-оксидо-Δ^{12}-олеанендиол-23β,28-аль-24-она-3 (**V**), выход 120 *мг*, т. пл. 231—232° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +29° (*c* 0,878). Кислую фракцию (30 *мг*) декарбоксилируют при 300°, фильтрованием продукта р-ции через Al_2O_3 (в C_6H_6) выделяют ацетонильное производное Δ^{12}-24-нор-16α,21α-оксидоолеанендиол-22β,28-она-3 (**VI**), т. пл. 251—252°. **V** нагревают (2 порциями по 200 *мг*) 20 мин. при 240° и перегоняют в высоком вакууме, объединенный продукт р-ции фильтруют (в C_6H_6) через Al_2O_3. Получают 337 *мг* **VI** с т. пл. 256—257° (из ацетона-сп., ВВ), $[\alpha]D$ +59° (*c* 1,10). Судя по ИК-спектру, **VI** содержит кетогруппу в 6-членном кольце. Положительная р-ция Циммерманна и образование аморфного α-оксиметиленового производного указывают на наличие α-CH_2-группы. 180 *мг* **VI** восстанавливают по Кижнеру — Хуан-Минлону (200°, 4 часа) до ацетонильного производного (**VII**) Δ^{12}-24-нор-16α,21α-оксидоолеанендиола-22β,28 (**VIII**), выход 150 *мг*, т. пл. 205—206° (из CH_3OH, ВВ), $[\alpha]D$ +37° (*c* 0,855). Гидролизом 123 *мг* **VII** [$CHCl_3$-CH_3OH (1 : 1), 1 капля конц. H_2SO_4, 20°, 30 мин.] полу-

чают VIII, выход 95 *мг*, т. пл. 259—260° (из CH_2Cl_2-CH_3OH, ВВ). 100 *кг* II окисляют CrO_3 (100 *мг*) в пиридине (20°, 1 час 30 мин.), продукт р-ции ацетилируют и очищают хроматографированием в C_6H_6, получают триацетат (IX) Δ^{12}-16α,21α-оксидоолеанентриол-3β,22β,24-аля-28 (X), выход 92 *мг*, т. пл. 223—244° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), [α]*D* +59° (*c* 1,03). 70 *мг* **IX** восстанавливают по Кижнеру — Хуан-Минлону (кипячение 3 часа); ацетилированием продукта р-ции [пиридин, $(CH_3CO)_2O$] с последующим фильтрованием в C_6H_6 через Al_2O_3 получают триацетат (XI) Δ^{12}-16α,21α-оксидоолеанентриола-3β,22β,24 (XII), выход 65 *мг*, т. пл. 209—210° (из CH_3OH), [α]*D* +67° (*c* 1,08). Омыление **XII** (KOH в CH_3OH-диоксане, кипячение 2 часа) приводит к **XI**, т. пл. 295—296° (из CH_2Cl_2-CH_3OH, ВВ), [α]*D* +58° (*c* 0,734; сп.). 250 *мг* **IIIa** окисляют CrO_3 (250 *мг*) в пиридине (20°, 2 часа) до 3,24-диацетата **X** (**XIII**), выход 362 *мг*, т. пл. 236—237° (из CH_2Cl_2-CH_3OH, ВВ), переходящего при ацетилировании в **IX**. Наряду с XIII выделяют 100 *мг* Δ^{12}-16α,21α-оксидоолеанентриол-3β,22β,24 овой-28 к-ты (**XIV**), т. пл. 253—255° (разл.; из CH_3OH); триацетат [пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 3 часа], т. пл. 301—303° (разл.; из CH_2Cl_2-CH_3OH), [α]*D* +64° (*c* 1,20). 3 *г* III окисляют (тремя порциями) CrO_3 в H_2SO_4 (20°, 5 мин.), кислый продукт р-ции (1,796 *г*) этерифицируют CH_2N_2 и хроматографируют в смеси C_6H_6-петр. эфир (1 : 1). C_6H_6 вымывают метиловый эфир диацетата Δ^{12}-16α,21α-оксидоолеанендиол-3β,24-он-22-овой-28 к-ты (XV), выход 358 *мг*, т. пл. 218—219° (из водн. CH_3OH, ВВ), [α]*D* —5° (*c* 0,773), а вымыванием смесью C_6H_6-эфир (1 : 1) выделяют метиловый эфир 3,24-диацетата **XIV** (**XVI**), выход 0,9 *г*, т. пл. 247—248° (из CH_2Cl_2-CH_3OH, ВВ), [α]*D* +49° (*c* 0,794). Омыление **XVI** 10%-ным метанольным KOH (кипячение 1 час) приводит к **XIV**, т. пл. 256—258° (разл.; из водн. CH_3OH), [α]*D* +60° (*c* 0,945; сп.). Аналогичной обработкой (5%-ный спирт. р-р KOH, кипячение 2 часа) 300 *мг* **XV** переводят в дикарбоновую к-ту $C_{30}H_{46}O_7$ (**XVII**), выход 270 *мг*, т. пл. 216—217° (разл.; из водн. ацетона), [α]*D* —16° (*c* 0,715; сп.). 50 *мг* **XVII** этерифицируют CH_2N_2, полученный метиловый эфир ацетилируют [пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°], фильтрованием продукта (в C_6H_6) через Al_2O_3 выделяют диметиловый эфир диацетата **XVII**, выход 35 *мг*, т. пл. 159—160° (из водн. CH_3OH), [α]*D* —11° (*c* 0,623). Наличие и положение эфирного мостика в I доказано следующим образом. 95 *мг* **VIII** окисляют CrO_3 (130 *мг*) в пиридине (20°, 12 час.) до Δ^{12}-24-нор-16α,21α-оксидоолеаненол-22β, аля-28 (**XVIII**), выход 82 *мг*, т. пл. 245—246° (из CH_3OH, ВВ), [α]*D* +39° (*c* 1,07); ацетат **XVIII**, т. пл. 158—159° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), [α]*D* +69° (*c* 0,95). 130 *мг* **XVIII** восстанавливают по Кижнеру — Хуан-Минлону до Δ^{12}-24-нор-16α,21α-оксидоолеаненола-22β (XIX), т. пл. 254—255° (из CH_2Cl_2-CH_3OH, ВВ), [α]*D* +69° (*c* 0,94). 100 *мг* **XIX** в 40 *мл* ацетона и 5 *мл* C_6H_6 окисляют CrO_3 в H_2SO_4 (20°, 20 мин.), продукт хроматографируют в C_6H_6-петр. эфире (1 : 1). Смесью C_6H_6-петр. эфир (4 : 1) вымывают Δ^{12}-24-нор-16α,21α-оксидоолеаненон-22 (**XX**), выход 50 *мг*, т. пл. 202—203° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), [α]*D* —14° (*c* 0,735). При окислении CrO_3 (100 *мг*) в пиридине (20°, 4 дня) 100 *мг* **XIX** дают 10 *мг* **XX**. При кипячении с 5%-ным метанольным р-ром KOH или при обработке H_2SO_4 в ацетоне XX не изменяется. 45 *мг* **XX** восстанавливают $LiAlH_4$ (0,3 *г*) в эфире (кипячение 2 часа) до Δ^{12}-24-нор-16α,21α-оксидooленаненола-22α (**XXI**), выход 42 *мг*, т. пл. 222—224° (из CH_2Cl_2-CH_3OH, ВВ), [α]*D* +48° (*c* 0,9); ацетат **XXI**, т. пл. 202—203° (из CH_2Cl_2-CH_3OH). При кипячении 60 *мг* **XX** с $NaBH_4$ (0,6 *г*) в диоксане (24 часа) получают 23 *мг* **XXI** и 20 *мг* неизмененного **XX**. 0,2 *г* **XX** и 2 *г* амальгамы Al в 40 *мл* влажного эфира перемешивают 24 часа при 20°, продукт р-ции хроматографируют в петр. эфире-C_6H_6 (3 : 1). Тем же р-рителем вымывают 148 *мг* **XX**, вымыванием C_6H_6 выделяют Δ^{12}-24-норолеаненол-16α-он-22 (**XXII**), выход 40 *мг*, т. пл. 226—227° (из CH_2Cl_2-CH_3OH, ВВ), [α]*D* +16° (*c* 0,865). 30 *мг* **XXII** в 10 *мл* ацетона окисляют по Килиани (3, 5 мин.) до Δ^{12}-24-норолеанендиона-16,22, выход 25 *мг*, т. пл. 200—201° (из CH_2Cl_2-CH_3OH, ВВ), [α]*D* +56° (*c* 0,73). 80 *мг* **XXII** восстанавливают по Кижнеру — Хуан-Минлону (кипячение 4 часа) до Δ^{12}-24-норолеаненола-16α (**XXIII**), выход 42 *мг* (очищают хроматографированием, вымывают петр. эфиром-C_6H_6, 3 : 1), т. кип. 190°/0,01 *мм*. 30 *мг* **XXIII** в 5 *мл* ацетона окисляют по Килиани (20°, 3 мин.) до Δ^{12}-24-норолеаненона-16, выход 13 *мг*, т. пл. 161—162° (из CH_2Cl_2-CH_3OH, ВВ). Строение скелета I доказано превращением **XIX** в Δ^{12}-олеанен (**XXIV**) и синтезом **XXIII** из известного Δ^{12}-олеанентриола-3β,16α,23 (**XXV**): 2 *г* I окисляют CrO_3 (0,63 *г*) в C_6H_6-лед. CH_3COOH (20°, 16 час.), нейтр. продукт р-ции (1,85 *г*) восстанавливают по Кижнеру (195—200°, 4 часа). Хроматографированием продукта р-ции (вымывают C_6H_6-эфиром, 50 : 1) выделяют **XIX**, выход 450 *мг*; ацетат **XIX**, т. пл. 153—154° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), [α]*D* +81° (*c* 0,98). Маточные р-ры от **XIX** ацетилируют пиридином и $(CH_3CO)_2O$, продукт фильтруют в C_6H_6 через Al_2O_3. Получают ацетат (**XXVI**) Δ^{12}-16α,21α-оксидоолеаненола-22β (**XXVII**), т. пл. 202—203° (из водн. CH_3OH), [α]*D* +74° (*c* 0.90). Омыление **XXVI** (50%-ный метанольный р-р KOH. Кипячение 2 часа) приводит к **XXVII**, т. пл. 200—201° (из CH_2Cl_2-CH_3OH, ВВ). 787 *мг* **XXVII** в 50 *мл* ацетона окисляют по Килиани (20°, 3 мин.). хроматографированием продукта (вымывают петр. эфиром-C_6H_6, 1 : 4) выделяют Δ^{12}-16α,21α-оксидоолеаненон-22 (**XXVIII**), выход 453 *мг*, т. пл. 180—181° (из CH_2Cl_2-CH_3OH, ВВ), [α]*D* —22° (*c* 0,93). 600 *мг* **XXVIII** восстанавливают амальгамой Al (как **XX**) до Δ^{12}-олеаненол-16α-она-22 (**XXIX**) (очищают хроматографированием, вымывают петр. эфиром-C_6H_6, 4 : 1), выход 210 *мг*, т. пл. 264—265° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), [α]*D* +11° (*c* 0,632). 205 *мг* **XXIX** восстанавливают по Кижнеру, продукт окисляют по Килиани (20°, 25 мин.) до Δ^{12}-олеаненона-16 (**XXX**), выход 195 *мг*, т. пл. 182—183° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), [α]*D* +31° (*c* 0,835). 155 *мг* **XXX** восстанавливают по Кижнеру (200°, 2 часа), хроматографированием продукта в петр. эфире выделяют **XXIV**, т. пл. 160—161° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), [α]*D* +94° (*c* 0,7). 73 *мг* **V** восстанавливают $LiAlH_4$ (0,5 *г*) в диоксане-эфире (1 : 1) (кипячение 2 часа), продукт ацетилируют [пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 12 час.] и выделяют **III**. 1,49 *г* триацетата **XXV** кипятят 1 час 30 мин. с 5 *мл* C_6H_6, 45 *мл* CH_3OH и 5 *мл* конц. HCl, продукт хроматографируют в петр. эфире-C_6H_6 (1 : 1). Смесью эфира-CH_3OH (20 : 1) вымывают 16-ацетат **XXV** (**XXXI**), выход 416 *мг*, т. пл. 203—204° (из водн. ацетона, ВВ), [α]*D* +20° (*c* 0,83). 1 *г* **XXXI** окисляют CrO_3 (0,5 *г*) в пиридине (20°, 3 часа), продукт хроматографируют в C_6H_6. Смесью C_6H_6-эфир и эфиром вымывают ацетат Δ^{12}-олеаненол-16α-диона-3,23 (**XXXII**), выход 590 *мг*, т. пл. 218—220° (из водн. CH_3OH), [α]*D* +33° (*c* 0,67). 445 *мг* **XXXII** в 40 *мл* ацетона окисляют по Килиани (20°, 6 мин.), кислый продукт р-ции декарбоксилируют кипячением с толуолом (2 часа). Хроматографированием в C_6H_6 выделяют ацетат Δ^{12}-23-норолеанол-16α-она-3 (**XXXIII**), выход 145 *мг*, [α]*D* +33° (*c* 0,88). 81 *мг* **XXXIII** восстанавливают по Кижнеру (200°, 90 мин.), продукт р-ции (58 *мг*) в 10 *мл* ацетона окисляют по Килиани (20°, 2,5 часа) до **XXIII**, выход 50 *мг*. [α]*D* определены в $CHCl_3$. Сообщение 193 см. РЖХим, 1958, 61077.

Л. Бергельсон

70941. К изучению тритерпенов. Сообщение 195. Оксихопанон — пентациклический тритерпен нового

вида. Шафнер, Кальоти, Аригони, Егер (Zur Kenntnis der Triterpene. 195. Mitteilung. Hydroxyhopanon, ein neuartiges pentacyclisches Triterpen. Schaffner K., Caglioti L., Arigoni D., Jeger O.), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 1, 152—159 (нем., рез. англ.)

Осуществлен синтез хопенона-I (I) — продукта дегидратирования пентациклич. тритерпена оксихопанона (II),— исходя из диацетата γ-оноцерина (III). Тем самым подтверждено строение II, предсказанное на основании предположения об образовании II из сквалена. При окислении III получено 12-кетосоединение (IV), переведенное восстановлением по Кижнеру в дигидро-γ-оноцерин (V). V действием CrO_3 окислен в дикетон (VI), а обработкой MnO_2 в оксикетон (VII), превращенный далее в I. Восстановлением кетогруппы I получен углеводород хопен-I (VIII), дающий при окислении по двойной связи соответствующий гликоль (IX). Синтезированные I, VIII и IX идентичны полученным из II. 3,7 *г* Na растворяют в 180 *мл* диэтиленгликоля; к р-ру прибавляют 120 *мл* безводн. NH_2NH_2 (X) и 950 *мг* IV и смесь нагревают 3 часа при 130°; часть X отгоняют так, чтобы т-ра массы поднялась до 180°, выдерживают 12 час. при 180°, отгоняют еще часть X, остаток выдерживают 24 часа при 210° и выделяют V, т. пл. 318—321°, $[\alpha]D$ +23° (*c* 0,91); диацетат, т. пл. 355°, $[\alpha]D$ +36° (*c* 0,43). V (50 *мг*) при окислении 100 *мг* CrO_3 в 10 *мл* ацетона в присутствии 0,1 *мл* конц. H_2SO_4 (0°, 10 мин.) дает VI, выход 41 *мг*, т. пл. 317—320°, $[\alpha]D$ +84° (*c* 0,82). Р-р 250 *мг* V в 40 *мл* $CHCl_3$ кипятят с 2 *г* MnO_2, добавляя за 6 час. еще 3 *г* MnO_2; горячий р-р фильтруют, фильтрат упаривают и из остатка хроматографией на 14 *г* Al_2O_3 выделяют VII (вымывание C_6H_6-

I R = H, $\Delta^{17(21)}$; II R = OH: IV R^1 = H, R^2 — $OCOCH_3$, R^3 + R^4 = =O, R^5 = —H, R^6 = ---$OCOCH_3$; V R^1 = R^3 = R^4 = H, R^2 = OH; R^5 = —H, R^6 = ---OH; VI R^1 + R^2 = R^3 + R^4 = O, R^3 = R^4 = H; VII R^1 + R^2 = O, R^3 = R^4 = H, R^5 = —H, R^6 = ---OH.

эф.; 20 : 1), выход 25 *мг*, т. пл. 293—294°, $[\alpha]D$ +59° (*c* 0,56); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 283—285°; ацетат VII, т. пл. 267—270°, $[\alpha]D$ +55° (*c* 0,48). 65 *мг* VII кипятят 3 часа в 10 *мл* абс. ксилола со 100 *мг* фуллеровой земли (ФЗ), активированной нагреванием 6 час. при 330° в вакууме; добавляют 100 *мг* ФЗ и кипятят еще 3 часа; продукт р-ции хроматографируют на 2 *г* Al_2O_3 и вымыванием смесью C_6H_6 и эфира (5 : 1) выделяют I, выход 44 *мг*, т. пл. 190—191°, $[\alpha]D$ +77° (*c* 0,83). 16 *мг* I кипятят 90 мин. с 5 *г* X · H_2O в 5 *мл* спирта и 15 *мл* диэтиленгликоля, добавляют 2 *г* KOH, упаривают, остаток выдерживают 3 часа при 195° и получают VIII, выход 13 *мг*, т. пл. 180—181° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]D$ +49° (*c* 0,79). 28 *мг* VIII окисляют 28 *мг* OsO_4 в 1 *мл* абс. эфира и 1 *мл* C_5H_5N (~20°, 20 час.); р-р упаривают, остаток обрабатывают 1 *г* $LiAlH_4$ в 25 *мл* абс. эфира и получают IX, очищенный хроматографией на 1 *г* Al_2O_3 (вымывание смесью петр. эф.-C_6H_6; 1 : 2), т. пл. 218—219°, $[\alpha]D$ +12° (*c* 0,62). Полученные в-ва очищались перекристаллизацией из смеси CH_2Cl_2 и CH_3OH и в ряде случаев возгонкой в вакууме при т-рах от 175 до 260°. Все $[\alpha]D$ измерены в $CHCl_3$.

В. Коптюг

70942. Изучение стероидов. VII. Синтез саргастерина, фукостерина и C_{20}-изохолестерина. Хаяцу (Steroid studies. VII. Syntheses of sargasterol, fucosterol, and C_{20}-isocholesterol. Hayatsu Ryoichi), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 5, 452—459 (англ.)

Исходя из 3β-окси-Δ^5-биснорхоленовой к-ты (I), синтезированы саргастерин (II) и фукостерин (III), идентичные соответствующим природным продуктам (см. сообщение VI, РЖХим, 1958, 61088). Изомеризацией 22-кетохолестерина (IV) получен 22-кето-20-изохолестерин (V), превращенный восстановлением в 20-изохолестерин (VI). Из IV получен также 22-оксихолестерин (VII). Дибензоат VII разделен на два изомера, один из которых (т. пл. 252—253°) идентичен бензоату стерина, выделенного из лилии *Narthecium ossifragum* (см. РЖХим, 1954, 39551). 70 *г* Ag-соли 3-ацетата I (VIII к-та) кипятят 3 часа с 40 *г* CH_3J в 300 *мл* спирта и получают метиловый эфир VIII (IX), выход 42 *г*, т. пл. 156—158° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —61,0° (*c* 1,7). IX (40 *г*) при нагревании с 25 *г* KOH в 200 *мл* диэтиленгликоля (190°, 6 час.) изомеризуется в 3β-окси-20-изо-Δ^5-биснорхоленовую к-ту (X), выход 70%, т. пл. 265—267° (из CH_3OH); 3-ацетат X (XI), т. пл. 197—198°, $[\alpha]D$ —44,7° (*c* 1,5); метиловый эфир XI, т. пл. 142—143°, $[\alpha]D$ —53,6° (*c* 2,7). Действием на 10 *г* XI 3,5 *мл* $SOCl_2$ в смеси абс. эфира и C_6H_6 в присутствии C_5H_5N (25°, 5 час.) получают хлорангидрид (XII), выход 10 *г*, т. пл. 122—125° (из бзл.). XII (8 *г*) восстанавливают 4 *г* $NaBH_4$ в смеси диоксана и CH_3OH (~20°, 3 часа) в 3-ацетат 20-изо-Δ^5-биснорхолендиола-3β,22 (XIII), выход 6,1 *г*, т. пл. 135,5—137° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —50,9° (*c* 1,3); 22-*n*-толуолсульфонат (XIV), т. пл. 125—128° (из этилацетата-CH_3OH), $[\alpha]D$ —39,7° (*c* 1,0). При увеличении продолжительности р-ции до 10 час. происходит омыление XIII в 20-изо-Δ^5-биснорхолендиол-3β,22, выход 1,2 *г* из 1,9 *г* XII, т. пл. 186—188°. К нагретой до 115° смеси 1,15 *г* Na и 20 *мл* ксилола прибавляют при размешивании 10 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ в 10 *мл* безводн. ксилола и после растворения Na р-р 10,5 *г* XIV в 25 *мл* ксилола; размешивают 10 час. при 115°, охлаждают, фильтруют и фильтрат упаривают в вакууме; остаток кипятят 5 час. с 6 *г* KOH в 30 *мл* CH_3OH и 50 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$ и получают 3β-окси-20-изо-Δ^5-норхолендикарбоновую-23 к-ту (XV), выход 6,8 *г*, т. пл. 189—196° (разл.; из CH_3OH). XV (5 *г*) при нагревании 1,5 часа при 190—200° декарбоксилируется, давая 3β-окси-20-изо-Δ^5-холеновую к-ту (XVI), выход 2,1 *г*, т. пл. 249—251° (разл.; из хлф.-CH_3OH; 1 : 1); 3-ацетат XVI (XVII), т. пл. 213—215°, $[\alpha]D$ —42,7° (*c* 1,2); метиловый эфир XVII, т. пл. 169—170°, $[\alpha]D$ —50,3° (*c* 1,2). Р-р хлорангидрида XVII (из 1 *г* XVII) в абс. C_6H_6 прибавляют к р-ру (*изо*-$C_3H_7)_2Cd$ (из 5 *г* *изо*-C_3H_7Br, 600 *мг* Mg, абс. эфира и 4 *г* $CdCl_2$); смесь кипятят 2 часа и получают ацетат 24-кето-20-изохолестерина, очищенный хроматографией на Al_2O_3 (петр. эфир-бзн.; 1 : 1), выход 320 *мг*, т. пл. 117—118° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ 26,5° (*c* 1,3); 24-кето-20-изохолестерин (XVIII), т. пл. 147—148° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —25,0° (*c* 1,4). Р-р 1,2 *г* XVIII в 10 *мл* C_6H_6 и 10 *мл* эфира прибавляют к р-ру C_2H_5MgBr (из 500 *мг* Mg, 3,5 *мл* C_2H_5Br и 25 *мл* эфира), кипятят 3 часа и выделяют 20-изо-Δ^5-стигмастендиол-3β,24 (XIX), выход 800 *мг*, т. пл. 182—184° (из CH_3OH). XIX при действии $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N (100°, 1,5 часа) дает 3-ацетат (XX), т. пл. 153—155° (из CH_3OH). 600 *мг* XX нагревают 1 час при 100° с 3 *мл* $POCl_3$ в 10 *мл* C_5H_5N, оставляют на 12 час. и

выделяют ацетат II, очищенный хроматографией на Al_2O_3 петр. эф.-C_6H_6; 1 : 1), выход 120 *мг*, т. пл. 136,5—137°, [α]*D* —53,5° (*c* 2,8); II, т. пл. 134—135°, [α]*D* —48,0° (*c* 1,8); бензоат II, т. пл. 114—115°, [α]*D* —21,5° (*c* 2,3). Аналогично превращению **XII** в **I'** из хлорангидрида VIII (т. пл. 128,5—130°) получен **III**. Ниже перечисляются промежуточные продукты, их т. пл. в °C и [α]*D*: 3-ацетат Δ^5-биснорхолендиола-3β,22 (**XXI**), 153—154 (из ацетона-CH_3OH; 1 : 1) и 127,5—129 (из водн. ацетона), —60,7° (*c* 1,4); Δ^5-биснорхолендиол-3β,22, 195—197 (из CH_3OH), —53,8° (*c* 1,2); 22-*n*-толуолсульфонат XXI, 132—134 (из ацетона), —; 3β-окси-Δ^5-биснорхолендикарбоновая-23 к-та, 204—207 (разл.; из CH_3OH), —; 3β-окси-Δ^5-холеновая к-та (**XXII**), 236—239 (разл.; из этилацетата), —; 3-ацетат **XXII** (**XXIII**), 184—186 (из сп.), —; метиловый эфир **XXIII**, т. пл. 154—155° (из сп.), —; 20-кетохолестерин (**XXIV**), 138—139, —36,5° (*c* 1,3); ацетат **XXIV**, 128,5—129,5, —43,5°; Δ^5-стигмастендиол-3β,24ξ (**XXV**), 167—169 (из CH_3OH). —; 3-ацетат XXV, 148,5—150, —; **III**, 127,5—129, —39,0° (*c* 2,3); ацетат **III**, 119—120 (из сп.), —42,5° (*c* 1,3); бензоат III, 118,5—119 (из этилацетата), —19,0° (*c* 1,3). При кипячении 2 часа хлорангидрида **XI** (из 5 *г* XI) с р-ром (*изо*-C_5H_{11})$_2$Cd (из 1,7 *г* Mg, 12 *мл* *изо*-C_5H_{11}Br, 120 *мл* эфира и 7,6 *г* безводн. $CdCl_2$) получают ацетат **V** (**XXV**), выход 5 *г*, т. пл. 134,5—136° (из CH_3OH), [α]*D* —46,7° (*c* 2,0). **IV** (6 *г*) при кипячении 8 час. с 3,5 *г* KOH в 70 *мл* диэтиленгликоля дает V, выход 85%, т. пл. 110—111,5° (из CH_3OH), [α]*D* —40,4° (*c* 1,2). **V** получен также омылением **XXV**. 2 *г* V кипятят 10 час. с 2 *г* KOH и 7 *мл* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 25 *мл* диэтиленгликоля и разбавлением водой выделяют 22-гидразон-**V** (**XXVI**), выход 1,1 *г*, т. пл. 236—238° (из CH_3OH). 1 *г* **XXVI** кипятят 8 час. с 1,5 *г* KOH в 20 *мл* диэтиленгликоля; продукт р-ции бензоилируют, хроматографируют на Al_2O_3 (из петр. эф.-C_6H_6; 1 : 1) и получают бензоат **VI**, выход 610 *мг*, т. пл. 163,5—165° (из этилацетата)и 134—136° (из сп.), [α]*D* —19,5° (*c* 1,2); **VI**, т. пл. 155,5—156° (из петр. эф.) и 132—134° (из сп.), [α]*D* —43,0° (*c* 1,3); ацетат **VI**, т. пл. 121,5—122°, [α]*D* —48,5° (*c* 1,2). 1 *г* **IV** восстанавливают 700 *мг* $NaBH_4$ в смеси диоксана и CH_3OH (~20°, 12 час.); продукт р-ции омыляют нагреванием 3 часа при 100° с 300 *мг* KOH в 30 *мл* CH_3OH и получают VII, выход 810 *мг*, т. пл. 165—169° (из CH_3OH). VII получен также кипячением 7 час. р-ра 5 *г* ацетата Δ^5-биснорхоленол-3β-аля-22 в смеси эфира и C_6H_6 (1:3) с р-ром *изо*-C_5H_{11}MgBr (из 1,5 *г* Mg, 12 *мл* *изо*-C_5H_{11}Br и 120 *мл* эфира). 700 *мг* **VII** выдерживают 12 час. при ~ 20° с 500 *мг* C_6H_5COCl в 10 *мл* C_5H_5N и получают дибензоат, выход 500 *мг*, т. пл. 167—169° (из этилацетата), разделенный хроматографией на Al_2O_3 (вымывание смесью петр. эф.-C_6H_6; 1 : 1) на два изомера: изомер с т. пл. 252—253° (из этилацетата-сп.; 2:1), выход 120 *мг*, [α]*D* —10,2° (*c* 2,3), и изомер (XXVII) с двойной т. пл. 167—169 и 237—239°, выход 60 *мг*, [α]*D* —27,5° (*c* 2,3). **XXVII** при кипячении 10 час. в $C_6H_5N(CH_3)_2$ превращается в бензоат $\Delta^{5,20(22)}$-холестадиенола-3β, т. пл. 152—153° (из этилацетата). Все [α]*D* измерены в $CHCl_3$. В. Коптюг

70943. **О свойствах промежуточных продуктов при превращении холестерина в антирахитический «кетон-250».** Барон, Ле-Бульк (Description et propriétés des intermédiaires entre le cholestérol et la «cétone 250» antirachitique. Baron Christian, Le Boulch Noëllie), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 300—306 (франц.)

Описано получение так называемого кетона-250 (I) из холестерина (II) или из витамина D_3 (III). Р-р II в CCl_4 кипятят с флоридином, выделенный $\Delta^{5(10),8-9(10)}$-секохолестадиенол-3β (IV) окисляют O_2 в $\Delta^{8-9(10)}$-секо-7,10-пероксидохолестенол-3 (V) и изомеризуют **V** в **I**. При обработке **III** Li в жидком NH_3 также образуется **IV**. Строение **IV** подтверждено р-цией с малеиновым ангидридом (МА) и данными УФ-спектра. Строение **V** подтверждено спектральными данными и образованием **III** и изотахистерина (**VI**) при взаимодействии **V** с Na_2SO_3. Механизм превращения II и III в I, по мнению авторов, является аналогичным механизму описанного ранее (Dupont G., Dulou R., Bull. Soc. chim., 1951, C 29) превращения пинена в аскаридол. К р-ру 300 *мг* **II** в 100 *мл* CCl_4 добавляют 3,8 *г* флоридина (активирован нагреванием в металлич. ампуле 1 час при 280°), кипятят 0,5 часа, промывают флоридин CCl_4, эфиром, ацетоном и остаток после удаления р-рителей хроматографируют в р-ре CCl_4. Петр. эфиром вымывают окись эфира **II**, выход 50%, смесью петр.-эфир-эфир, 9 : 1, вымывают **IV**, выход 40%, т. пл. 132°, [α]*D* —78,7° (хлф.); ацетат (**VII**), т. пл. 115°. Гидрирование **VII** приводит к тетрагидропроизводному с т. пл. 141°. Р-р 200 *мг* **III** в 50 *мл* эфира приливают к р-ру Li в жидком NH_3, через 5 час. перемешивания испаряют NH_3, приливают эфир и насыщ. р-р NH_4Cl, полученное после обработки масло хроматографируют и выделяют **IV**. Продукт обработки **II** на флоридине хроматографируют для удаления холестерилена и при помощи смеси петр. эфир-эфир, 1 : 1 вымывают **V**, т. пл. 66°, [α]*D* —125°; диацетат **V**, т. пл. 43°. К р-ру 45 *мг* **V** в 1 *мл* CH_3OH приливают р-р 90 *мг* Na_2SO_3 в 40 *мл* воды, через 12 час. экстрагируют эфиром, хроматографируют и вымывают петр. эфиром **VI** и **III**, выделенный в виде 3,5-динитробензоата, т. пл. 143—145°; при омылении последнего р-ром KOH в CH_3OH образуется **III**. **V** кипятят несколько минут с 5%-ным р-ром KOH в CH_3OH и получают **I**, т. пл. 73° (из CH_3OH); диацетат, т. пл. 43°. Приведены кривые ИК-спектра **IV**, **V**, данные ИК-спектра диацетата **I** и данные УФ-спектра **I**, **V** и **VI**. М. Бурмистрова

70944. **Поведение некоторых нор-19-стероидов и этиокальциферолов в некоторых реакциях галохромии и галофлюории.** Пезе (Comportement de quelques nor-19 stéroïdes et des étio-calciférols à l'égard des réactions d'halochromie ou d'halofluorie. Pesez Maurice), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 3, 369—371 (франц.)

Описано поведение различных 19-нор-стероидов (**I**) и соединений ряда кальциферола в некоторых р-циях галохромии и галофлюории. В условиях р-ции Либермана — Бурхарда зеленое окрашивание дают Δ^2-, Δ^4- или Δ^5-стероиды, обладающие свободной или этерифицированной гидроксильной группой у $C_{(3)}$ и боковой цепочкой, содержащей $\geqslant$ 2 атомов C у $C_{(17)}$; соответствующие I зеленого окрашивания не дают. I не дают также окрашивания в условиях р-ции Дениже, независимо от присутствия или отсутствия в молекуле стероида у $C_{(17)}$ боковой цепочки. Описана новая цветная р-ция: при добавлении к 0,2 *мл* р-ра стероида в разб. CH_3COOH 2 *мл* реактива, представляющего собой 1%-ный р-р HgO в смеси CH_3COOH-H_2SO_4 (2 : 1), 3-оксистероиды независимо от наличия или отсутствия в их молекуле двойной связи у $C_{(5)}$ и боковой цепочки у $C_{(17)}$ дают красное окрашивание; соответствующие I этой окраски не дают. 3-кетостероиды (тестостерон, эпитестостерон, Δ^4-андростендион-3,17 и 17-метилтестостерон) при действии ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} образуют синее или зеленое окрашивание; соответствующие I

этого окрашивания не дают. Окрашивание и флуоресценцию с глиоксилевой к-той дают как 3-кетостероиды, так и их 19-нораналоги. В ряду кальциферола положительную р-цию Либермана и окрашивание при действии дихлоргидрина глицерина или циклич. альдегидов в среде $HClO_4$ или CCl_3COOH дают кальциферол и прекальциферол; отрицательные результаты в этой р-ции показывают соединения этого класса, не обладающие боковой цепочкой у $C_{(17)}$: этиокальциферол, β-оксиэтиокальциферол, 17β-оксиэтиопрекальциферол. С $SbCl_3$ и $C(NO_2)_4$ дают окрашивание как соединения ряда кальциферола, так и их этиоаналоги.

М. Бурмистрова

70945. Получение 3β-оксиэргостанона-7. **Микинс, Стивенсон** (Preparation of 3β-hydroxyergostan-7-one. Meakins G. D., Stephenson J. S.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 526—527 (англ.)

Окислением ацетата (I) и бензилового эфира (II) Δ^7-эргостенола-3β (III) посредством OsO_4 получены соответственно эргостантриол-3β,7α,8α (**IV**) и бензиловый эфир IV (V). Дегидратация **IV** с H_2SO_4 приводит к 3β-оксиэргостанону-7 (**VI**). Бензиловый эфир 7α,8α-эпоксиэргостанола-3β (**VII**), полученный окислением II посредством $C_6H_5CO_3H$, не реагирует с $LiAlH_4$ в эфире или тетрагидрофуране. Конфигурации **IV** и **VII** приняты исходя из предположения о подходе окисляющего агента с менее затрудненной стороны. Р-р 0,4 *г* III и 2 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$ в 10 *мл* диоксана кипятят 1 час с 4 *г* порошковидного КОН; продукт р-ции хроматографируют в петр. эфире на Al_2O_3. Смесью петр. эфир-C_6H_6 (4 : 1) вымывают **II**, выход 0,4 *г*, т. пл. 107—108.5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —1° (*с* 1,6). 2 *г* **II** окисляют избытком $C_6H_5CO_3H$ в среде C_6H_6 (—15°, 15 час.) до **VII**, выход 1,8 *г*, т. пл. 136—138° (из этилацетата-сп.), $[\alpha]D$ —1° (*с* 1,05). 275 *мг* OsO_4 в 5 *мл* эфира добавляют к р-ру 250 *мг* **II** в 2 *мл* эфира и 1 *мл* пиридина, кипятят 1 час, упаривают в вакууме, остаток кипятят 30 мин. с избытком $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране и выделяют **V**, выход 150 *мг*, т. пл. 155—157° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —24° (*с* 1.0). Аналогично из 1,7 *г* I и 2 *г* OsO_4 синтезируют **IV**, выход 1,15 *г*, т. пл. 215—217° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —16° (*с* 0,6) [выделяют хроматографированием на Al_2O_3, вымывают эф.-CH_3OH (50 : 1); предварительно смесью C_6H_6-эф. вымывают 0,4 *г* **III**]. 0,8 *г* I обрабатывают OsO_4, как указано выше, продукт р-ции выдерживают 30 мин. при 20° со смесью 20 *мл* тетрагидрофурана, 20 *мл* диоксана и водн. р-ра (50 *мл*), содержащего 7,5 *г* NaOH и 7,5 *г* маннита, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, экстракт упаривают, остаток выдерживают 12 час. при 20° с 10%-ным спирт. КОН и выделяют **IV**, выход 0,6 *г*. Смесь 0,4 *г* **IV**, 35 *мл* CH_3OH и 35 *мл* 10%-ного метанольного р-ра H_2SO_4 нагревают до 50° и выдерживают 1,5 часа при 20°, разбавляют водой и отфильтровывают **VI**, выход 342 *мг*, т. пл. 156.5—157,5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —35° (*с* 1,15); ацетат VI [пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°], т. пл. 188—190°, $[\alpha]D$ —42°; 2,4-динитрофенилгидразон **VI** (**VIa**), т. пл. 257—258° (из сп.). Приведены данные об ИК-спектре VI и УФ-спектре **VIa**.

Л. Бергельсон

70946. Прямое гидроксилирование 3β-ацетоксиандростандиона-11,17 в положение 5. **Мартин-Смит** (Direct 5-hydroxylation of 3β-acetoxyandrostane-11 : 17-dione. Martin-Smith M.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 523—524 (англ.)

Установлено, что побочный продукт, образующийся при действии CrO_3 на 3-ацетат аллопрегнандиол-3β,17α-диона-11,20 (РЖХим, 1958, 54031), является ацетатом (I) андростандиол-3β-5-диона-11,17 (**II**). Синтез I удается осуществить путем окисления ацетата (**III**) андростанол-3β-диона-11,17 (**IV**) посредством CrO_3, однако из-за низкого выхода эта р-ция непригодна для превращения 3-оксистероидов в Δ^4-3-кетостероиды. Дегидратацией I получают ацетат Δ^5-андростенол-3β-диона-11,17 (**V**), а окислением **II** синтезирован андростанол-5-трион-3,11,17 (**VI**), переходящий при дегидратации в адреностерон (Δ^4-андростентрион-3,11,17 (**VII**). 0,5 *г* **III** и 10 *мл* р-ра, приготовленного из 4 *г* CrO_3, 3 *мл* воды и 100 *мл* лед. CH_3COOH, выдерживают 26 час. при 20°, продукт р-ции хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3. **III** вымывают бензолом, **IV** смесью C_6H_6-$CHCl_3$, I чистым $CHCl_3$, выход 14%, т. пл. 244,5—246,5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +86° (*с* 2.08). После ацетилирования **IV** выход неизмененного **III** составляет 60%. При удлинении времени р-ции выход I не изменяется, а выход **III** понижается. Смесь 0,14 *г* I, 0,2 *мл* $SOCl_2$ и 5 *мл* пиридина выдерживают 10 мин. при 0°, выливают в воду и отфильтровывают **V**, выход 70 *мг*, т. пл. 170—171,5° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]D$ +38° (*с* 2,11). Омыление I (кипячение 1 час с метанольным КОН) приводит к **II**, т. пл. 273—274° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +137° (*с* 1,96; пиридин). К комплексу, приготовленному из 0,1 *г* CrO_3 и 1 *мл* пиридина, добавляют р-р 80 *мг* **II** в 2 *мл* пиридина, выдерживают 12 час. при 20° и выделяют **VI**, т. пл. 241—243° (из сп.) и 252—254° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]D$ +145° (*с* 1,5). В условиях дегидратации I 60 *мг* **VI** дают **VII**, выход 40 *мг*, т. пл. 218—220° (из эф.), $[\alpha]D$ +286° (*с* 0,95). Приведены данные об УФ-спектрах **I, V, VII** и об ИК-спектрах **I, II, V, VI**. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$.

Л. Бергельсон

70947. $\Delta^{1,4}$-2-окси-3-кетостероиды. **Баран** (2-hydroxy-$\Delta^{1,4}$-3-keto steroids. Baran John S.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1687—1691 (англ.)

При окислении тестостерона (I) SeO_2 в кипящем $(CH_3)_3COH$ наряду с 1-дегидротестостероном (**II**) образуются селено-1-дегидротестостерон (**III**) и $\Delta^{1,4}$-андростадиендиол-2,17β-он-3 (**IV**). Строение **IV** установлено на основании анализа УФ- и ИК-спектров и образования хиноксалинового производного (**V**) и подтверждено встречным синтезом, исходя из Δ^4-андростендиол-2α,17β-она-3 (**VI**). **III** представляет собой 2 молекулы **II**, соединенные в положениях 2 диселенидным мостиком. При окислении **III** H_2O_2 получена 1-дегидротестостеронселениновая-2 к-та (**VII**). С целью изучения биологич. активности синтезирован (окислением Δ^4-2α-окси-3-кетостероидов Bi_2O_3) ряд $\Delta^{1,4}$-2-окси-3-кетостероидов: $\Delta^{1,4}$-прегнадиенол-2-дион-3,20 (**VIII**), $\Delta^{1,4}$-андростадиенол-2-дион-3,17 (**IX**), 21-триметилацетат $\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-2,21-диона-3,20 (**X**), 21-триметилацетат $\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-2,17α,21-триона-3,11,20 (**XI**), 17-ацетат $\Delta^{1,4}$-андростадиендиол-2,17β-она-3 (**XII**) и $\Delta^{1,4}$-17-метиландростадиендиол-2,17β-он-3 (**XIII**). 0,05 моля I кипятят 5 час. с 0,05 молями SeO_2 в 3 *мл* CH_3COOH в 300 *мл* $(CH_3)_3COH$, добавляют 2 *г* SeO_2 и кипячение продолжают еще 16 час., смесь фильтруют и фильтрат упаривают в вакууме; выделенный из остатка извлечением CH_2Cl_2 в-ва кристаллизуют из C_6H_6 и получают **III**, выход 2,75 *г*, т. пл. 265—270°; маточный р-р упаривают и из остатка хроматографией на SiO_2 (вымывание смесями этилацетата и C_6H_6) выделяют **IV**, выход 300 *мг*, т. пл. 207—209° (из ацетона-гексана), $[\alpha]D$ —20,1° (хлф.); **II**, выход 7,7 *г*, т. пл. 165—168° (из ацетона-эф.), и **III**, выход 1,88 *г*. 50 *мг* **IV** кипятят 1 час с 50 *мг* *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$ в 7 *мл* абс. спирта и получают **V**, т. пл. 226—227° (из эф.-гексана). Получены также диацетат **IV**, т. пл. 205—206° (из эф.-гексана), $[\alpha]D$ +20,2° (хлф.), и 2-метиловый эфир **IV**, т. пл. 226—227° (из ацетона), $[\alpha]D$ —34,8° (хлф.). Р-р 4,4 *г* **VI** в 20 *мл* CH_3COOH нагревают 15 мин. при 100° с 2,7 *г* Bi_2O_3, добавляют 2,7 *г* Bi_2O_3 и нагревание продолжают еще 45 мин.; фильтруют, фильтрат разбавляют этилацетатом и водой из органич. слоя выделяют **IV**, выход 55%. Р-р 12,5 ммоля 17-метилтестостерона в 250 *мл* CCl_4 кипятят 45 мин. при освещении ИК-све-

том с 13,8 ммоля N-бромсукцинимида, фильтруют и охлаждают до 0°; выпавший 6-бромкетон (выход 74%) кипятят 4 часа с 12 *г* CH_3COOK в 75 *мл* CH_3COOH и получают 2-ацетат 2α-окси-17-метилтестостерона, выход 15%, т. пл. 199° (из ацетона-гексана), $[\alpha]D$ +57,5° (хлф.). Аналогично из триметилацетата дезоксикортикостерона получают 2-ацетат-21-триметилацетат Δ^4-прегнендиол-2α,21-диона 3,20 (**XIV**), выход 16%, т. пл. 227—229° (из ацетона-гексана), $[\alpha]D$ +144° (диоксан), и из 21-триметилацетата кортизона получают 2-ацетат-21-триметилацетат Δ^4-прегнентриол-2α,17α,21-триона-3,11,20 (**XV**), выход 13%, т. пл. 257—261° из CH_3OH), $[\alpha]D$ +178° (диоксан) (в случае **XV** бромирование проводилось в смеси CCl_4 и C_6H_5Cl в присутствии C_5H_5N). К р-ру 4,2 ммоля **XIV** в 200 *мл* CH_3OH и 50 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют в токе N_2 4,55 *мл* 0,01 *M* р-ра KOH в CH_3OH; через 4 мин. добавляют 4,6 *мл* CH_3OH, содержащего 4,6 ммоля воды, еще через 4 мин. смесь подкисляют 6,5 *мл* 1,06 *M* водн. р-ра CH_3COOH и выделяют 21-триметилацетат Δ^4-прегнендиол-2α,21-диона-3,20 (**XVI**, выход 100%, т. пл. 221—223° (из ацетона-гексана), $[\alpha]D$ +169° (диоксан). Аналогично из **XV** получают 21-триметилацетат Δ^4-прегнентриол-2α,17α,21-трион-3,11,20 (**XVII**), выход 63%, т. пл. 276—278° (из ацетона), $[\alpha]D$ +196° (диоксан). Аналогично окислению **VI** в **IV** из 2α-оксипрогестерона получают **VIII**, выход 72%, т. пл. 189—190° (из ацетона-гексана), $[\alpha]D$ +124° (хлф.); из Δ^4-андростенол-2α-диона-3,17 получают **IX**, выход 68%, т. пл. 157—158° (из ацетона-гексана), $[\alpha]D$ +36° (хлф.); из **XVI** образуется **X**, выход 28%, т. пл. 225—226° (из ацетона-гексана), $[\alpha]D$ +90° (диоксан), и из **XVII** синтезируют **XI**, выход 40%, т. пл. 263—265° (из ацетона-гексана), $[\alpha]D$ +161° (диоксан). Из диацетата 2β-окситестостерона и 2-ацетата 2α-окси-17-метилтестостерона омылением и последующим окислением аналогично **XIV** → **XVI** → **X** получены соответственно **XII**, выход 71,4%, т. пл. 193—195° (из ацетона-гексана), $[\alpha]D$ +3,8° (хлф.), и **XIII**, выход 40%, т. пл. 178—180° (из эф.-гексана), $[\alpha]D$ —32,9° (хлф.). К 300 *мг* **III** в 3 *мл* CH_3COOH прибавляют 0,5 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2, через 20 мин. ($\sim$ 20°) смесь разбавляют водой и охлаждением выделяют **VII**, выход 200 *мг*, т. пл. 174—178°, $[\alpha]D$ —62,5° (хлф.), pK_a 5,5. Для всех полученных в-в приводятся данные УФ-спектров. В. Коптюг

70948. **Переход групп и сужение цикла в ряду стероидов. Уэндлер, Тауб** (Group transfer and ring contraction phenomena in the steroid series. Wendler N. L., Taub D.), Chemistry and Industry, 1958, № 14, 415—417 (англ.)

При действии к-т Льюса на 3,21-диацетат 3α,17α,21-триоксипрегнандиона-11,20 образуется 3,17b-диацетат 17β-оксиметил-D-гомотестандиол-3α,17α-диона-11,17a (**I**), т. пл. 172—173°, $[\alpha]D$ +88°, при гидролизе которого получается соответствующий триол (**Ia**), т. пл. 202—205°. При кипячении **I** с 10%-ным метанольным р-ром KOH происходит изомеризация оксиметильной группы и образуется Δ^{16}-16-метил-D-гомотестендиол-3α-,17-дион-11,17a (**II**), т. пл. 238—243°; диацетат, т. пл. 220—222°. При продолжительном нагревании **I** или **II** с 20%-ным метанольным р-ром KOH происходит сужение цикла и получается количественно 16β-метил-3α,17β-диокси-11-кето-17-изоэтиановая к-та (**III**), т. пл. 277—280°. Строение **III**, а также и **II** (наличие 16-CH_3-группы), доказано восстановлением **III** или его метилового эфира $LiAlH_4$ с последующим окислением $NaJO_4$ в 16β-метилтестандиол-3α,11β-он-17 (**IV**), т. пл. 186—188°. Ацетилирование **IV** с последующим окислением CrO_3 приводит к ацетату 16β-метилтестанол-3α-диона-11,17, т. пл. 206—209°, идентичному с продуктом, полученным при гидрировании ацетата 16-метилентестанол-3α-диона-11,17, т. пл. 234—239°. **Ia** при окислении HJO_4 дает Δ^{16}D-гомотестендиол-3α,17-дион-11,17a (**V**), т. пл. 211—215°, диацетат которого, т. пл. 211—215°, при действии $KMnO_4$ дает 3α-ацетокси-11-кетоэтиобилиановую к-ту. При кипячении **V** с 20%-ным метанольным р-ром KOH количественно образуется 3α,17β-диокси-11-кето-17-изоэтиановая к-та (**VI**), т. пл. 252—254°, отличная от известной 3α,17β-диокси-11-кетоэтиановой к-ты. Однако при восстановлении обеих к-т $LiAlH_4$ с последующим действием $NaJO_4$ образуется один и тот же тестандиол-3α,11β-он-17. Отсюда следует, что в **II** и в **V** COOH-группа имеет *изо*-конфигурацию. Оказалось возможным также получить **II** из кетола (**VI**) при действии стехиометрич. кол-ва CH_2O. **VI**, т. пл. 224—230°, получен из ацетата D-гомотестанол-3α-диона-11,17a путем бромирования и щел. гидролиза. При действии $Cu(OOCCH_3)_2$ **VI** дает **V**. С. Ананченко

70949. **О составных частях коры надпочечников и родственных веществах. Сообщение 97. Расщепление 3-O-ацетилдесарогенина и 3-дегидро-11-O-ацетилсарментогенина. Лардон, Эйв** (Abbau von 3-O-Acetyl-desarogenin und 3-Dehydro-11-O-acetylsarmentogenin. Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe. 97. Mitteilung. Lardon A., Euw J. von), Helv. chim. acta, 1958, 41, № 1, 50—56 (нем.)

Окисление 2 *г* сарментоцимарина CrO_3 в лед. CH_3COOH приводит к продукту, который кипятят 0,5 часа в смеси CH_3OH и 0,1 н. H_2SO_4; последующим ацетилированием получают 1,05 *г* 3-O-ацетилдесарогенина (**I**), т. пл. 204—207°. Озонирование (20 мин., —80°) 1 *г* **I** в этилацетате приводит к смеси, из которой выделяют 925 *мг* нейтр. в-ва (**II**) и 15 *мг* метилового эфира (**III**) 3β—ацетокси-11-кето-14-окси-5β,14β-этиановой к-ты (**IV**), т. пл. 164—166° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{17}D$ +55,8±2° (*c* 1,146; хлф.), $[\alpha]^{25}D$ +40,2±3° (*c* 0,8; ацетон). Омылением 925 *мг* **II** водно-метанольным р-ром $KHCO_3$ получают смесь, из нейтр. фракции которой выделяют 685 *мг* аморфного 3β-ацетокси-14,21-диокси-5β-14β-прегнандиона-11,20 (**V**), а из кислой фракции 0,12 *г* **IV**, т. пл. 222—227° (из эф.-петр. эф.). Метилирование остатка после выделения **IV** и хроматографирование на Al_2O_3 приводит к 20 *мг* неидентифицированного в-ва с т. пл. 132—134°. 21-ацетат **V**, т. пл. 201—203° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{18}D$ +75,7±1,5° (*c* 1,491; хлф.). при дегидратации с $POCl_3$ в пиридине (16 час., 70°) с последующим гидрированием над PtO_2 в лед. CH_3COOH и окислением CrO_3 дает известный 3β,21-диацетокси-5β-прегнандион-11,20, т. пл. 167—168° (из эф.-петр. эф.). Окислением 169 *мг* **V** HJO_4 в диоксане синтезируют 140 *мг* **IV**, которая после метилирования и дегидратации переходит в метиловый эфир 3β-ацетокси-11-кето-5β-Δ^{14}-этиеновой к-ты, т. пл. 152—154° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{18}D$ +40,6±2° (*c* 1,353; хлф.), $[\alpha]^{23}D$ +50,1±1° (*c* 1,914; ацетон). Гидрированием последнего над PtO_2 и последующим окислением CrO_3 в CH_3COOH получают метиловый эфир 3β-ацетокси-11-кето-5β-этиановой к-ты, т. пл. 130—132° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{23}D$ +64,3±2° (*c* 1,196; хлф.). 0,95 *г* 3-дегидро-11-O-ацетилсарментогенина при озонировании (как **I**) дают 0,89 *г* нейтр. в-ва, омыляемого водно-метанольным р-ром $KHCO_3$ в аморфный кетол (**VI**). 0,67 *г* **VI** при окислении HJO_4 дают 525 *мг* 11α-ацетокси-3-кето-14-окси-5β,14β-этиано-

вой к-ты (VII), т. пл. 226—227° (разл.; из ацетона-эф.); метиловый эфир VII (VIII), т. пл. 201—206° (из хлф.-эф.), $[\alpha]^{17,5}D$ +38.1±2° (*c* 0,9969; ацетон). При хроматографии на Al_2O_3 из маточного р-ра от VIII выделяют также неидентифицированный побочный продукт, т. пл. 159—160° (из эф.), $[\alpha]^{16}D$ +122,3+2° (*c* 0,8584; ацетон). Дегидратация VIII с $POCl_3$ в пиридине приводит к метиловому эфиру 11α-ацетокси-3-кето-5β-Δ^{14}-этиеновой к-ты, т. пл. 182—184° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +12,2±4° (*c* 0,45; хлф.), $[\alpha]^{17}D$ +29,2±2° (*c* 1,0445; ацетон), который при гидрировании над PtO_2 в лед. CH_3COOH дает метиловый эфир 11α-ацетокси-3-кето-5β-этиановой к-ты, т. пл. 154—155° (из эф.), $[\alpha]^{19}D$ +37,4±2° (*c* 1,0693; ацетон), $[\alpha]^{25}D$ +36,8±2° (*c* 1,193; ацетон). При восстановлении последнего по Кижнеру получают метиловый эфир 11α-ацетокси-5β-этиановой к-ты, т. пл. 122—124° (из петр. эф.), $[\alpha]^{26}D$ +10,3±2° (хлф.). Сообщение 96 см. РЖХим, 1958, 61085. Г. Сегаль

70950. Конфигурация цевина. Капчан, Джонсон, Раджагапалан (The configuration of cevine. Kupchan S. Morris, Johnson William S., Rajagopalan S.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1769 (англ.)

Завершено определение конфигурации у всех 14 асимметрических центров цевина (I). Показано, что Н при $C_{(22)}$ имеет α-ориентацию. При окислении N-бромсукцинимидом 3,4,16-триацетата верацевин-D-ортоацетата получено в-во (IIa), т. пл. 280—282° (разл.), $[\alpha]D$ +33° (диоксан). При окислении II CrO_3 в пиридине образуется формамидокетон (ФК) (III), т. разл. 263—264°, $[\alpha]D$ +54° (диоксан). Полученный из I эпимерный ФК, т. разл. 288°, $[\alpha]D$ +52° (пиридин); семикарбазон, т. пл. 273—274° (разл.), образует при щел. гидролизе дезацетил-ФК, т. разл. 259—260°, $[\alpha]D$ +22°. Свойства II и III согласуются с наличием в них β-ориентированного кислородного мостика, что возможно только при α-ориентированном Н у $C_{(22)}$. Стерич. неизменность ортоацетатов при окислении доказана гидрированием II над Pt в CH_3COOH; поглощение 2 молей H_2 приводит к 3,4,16-триацетату верацевин-D-дигидроортоацетата, т. разл. 299—300°, $[\alpha]D$ +21° (диоксан). Э. Серебряков

70951. Флавоперейрин. II. Синтез. Ле-Ир, Жано, Ван-Столк (Flavopéreirine II: synthèse. Le Hir Alain, Janot Maurice-Marie, Van Stolk Digna), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 4, 551—556 (франц.)

Установленная ранее структурная ф-ла флавоперейрина (I) подтверждена его синтезом. Из триптамина (II) и этилового эфира γ-этил-δ-бромвалериановой к-ты (III) получен 1-(β-индолил-этил-3′-)5-этилпиперидон-2 (IV). Циклизация последнего приводит к гексагидрофлавоперейрину (V). При дегидрировании V образуется I. 25 *г* диэтилового эфира 2-этил-2-(β-цианоэтил)-малоновой к-ты кипятят 5 час. с 300 *мл* спирт. 1 н. KOH. Получено 72% к-ты, которая декарбоксилирована с колич. выходом в α-этил-γ-цианомасляную к-ту. 30,2 *г* метилового эфира этой к-ты в 150 *мл* тетрагидрофурана нагревали с 21,6 *г* KBH_4 и 19,5 *г* LiCl (16 час. кипения), получен 2-этил-4-цианобутанол (VI), выход 27%. 1 *г* VI в 10 *мл* абс. спирта насыщают HBr (газ) при т-ре —14° (~20 *г*) и выдерживают 72 часа в запаянной трубке при 20°, получен III, выход 68%. Смесь 1 моля III, 1 моля II, 0,350 *г* K_2CO_3 и кристаллик KJ в 40 *мл* спирта кипятят 72 часа, получен IV, выход 45%, сублимируется при 160—170°/0,05 *мм*. 230 *мг* IV в 20 *мл* C_6H_6 кипятят 3 часа с 0,5 *мл* $POCl_3$, получено 245 *мг* хлоргидрата V, т. пл. 140—150° и 225°; перхлорат, т. пл. 221—223° (из CH_3OH). 160 *мг* соли V дегидрируют с Pd (Schwyzer R., Helv. chim. acta, 1952, 35, 867) в трубке при 270—280° 6 мин., получен перхлорат I, выход 52 *мг*. Л. Шаховский

70952. Раувольфинин — новый алкалоид из *Rauwolfia serpentina* Benth. Часть IV. Изучение строения раувольфинина. Бос (Rauwolfinine: a new alkaloid of *Rauwolfia serpentina* Benth. Part IV. Studies on the constitution of rauwolfinine. Bose S.), J. Indian Chem. Soc., 1958, 35, № 1, 72—74 (англ.)

Раувольфинин (I), т. пл. 235—236°, $C_{19}H_{24}O_2N_2$, не подвергается гидрированию с Pd/C, PtO_2 и $LiAlH_4$, что показывает, что I является производным гексагидро-β-карболина. Ацетил-, тозил-, хлор- и бензоилпроизводные I не получены в кристаллич. виде, это смолообразные в-ва, которые по УФ-спектру и цветным р-циям являются производными тетрагидро-β-карболина (II). При щел. сплавлении I выделена *н*-масляная к-та. Дегидрирование I при 300° дает несколько производных индола, из которых главное N(индольный)-метилгарман, т. пл. 101—102°; при 250° получено основание $C_{16}H_{16}N_2$, не охарактеризованное, но при этом не выделены ни иоберин, ни альстирин, ни их низшие гомологи. Можно считать, что I имеет структуру аналогичную аймалину (РЖХим, 1956, 18729), и что оба они образуются из одного предшественника. При нагревании I с 4 н. H_2SO_4 образуется в-во (III), содержащее индольную хромофорную группу и являющееся производным от II; в-во III восстанавливает аммиачный р-р $AgNO_3$ и дает 2,4-динитрофенилгидразон $C_{25}H_{26}O_4N_6$, т. разл. ~200°, что характеризует появление альдегидной группы. Часть III см. РЖХим, 1955, 49042. К. Уткина

70953. Основания $C_{21}H_{20}O_3N_2$ и $C_{21}H_{20}O_4N_2$ из изострихниновой кислоты, их получение, превращения и строение как производных β-метилениндоленина. Тёйбер, Фарбах (Die Basen $C_{21}H_{20}N_2O_3$ und $C_{21}H_{20}N_2O_4$ aus Isostrychninsäure; ihre Darstellung, Umsetzungen und Struktur als β-Methylen-indolenin-Derivate. Teuber Hans-Joachim, Fahrbach Erich), Chem. Ber., 1958, 91, № 4, 713—7.. (нем.)

Изучены р-ции окисления изострихниновой к-ты (I) надкислотами. Р-ции протекают по-разному в зависимости от катализатора. При окислении I надмуравьиной к-той в присутствии $Co(CH_3COO)_2$ (0—... 56 час., затем 24 часа при 20°) выделены: Na-формил-изострихниновая к-та (II), т. разл. 190—200° (из CH_3OH), в-ва $C_{21}H_{20}O_3N_2$ (III) и $C_{21}H_{20}O_4N_2$ (IV). III...

выход 6%, т. разл. 269—271° (CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +215,5° (CH_3COOH), содержит γ-лактонный цикл, сопряженную диеновую систему, активный H; **IV**, выход 3%, т. разл. 290° (из 80%-ного CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —262,2° (80%-ный диоксан); моноперхлорат, т. разл. 250—255° (из CH_3OH); йодметилат, т. разл. 295° (из 75%-ного CH_3OH); метоперхлорат, т. разл. > 295°. **IV** является γ-лактоном, содержит 2 активных H, имеет фенольный характер; хлоргидрат ацетата **IV**, т. разл. 260°. **IV** восстанавливает $KMnO_4$. Действие конц. HCl или 20%-ной HCl в CH_3OH на **IV** приводит к кристаллич. продуктам индольного характера (т. разл. 280 и 160—165° соответственно). Замена $Co(CH_3COO)_2$ на $CoCl_2$ при окислении I надмуравьиной к-той вызывает экзотермич. р-цию (саморазогревание от 0 до 40—50°), при которой образуются II, **IV** (~1,5%) и дигидро-III (**V**), т. разл. 240° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —142,6° (абс. CH_3OH); перхлорат, т. разл. 287—290° (из CH_3OH); **V** содержит 2 активных H. Образование **V** в условиях опыта объясняется разложением окислителя следами Cl_2 из $CoCl_2$; возникающая HCOOH восстанавливает диеновую систему в уже образовавшемся **III**; хлоргидрат **V**, т. пл. 295°. Действие CH_3CO_3H приводит к образованию III (~15%) и аминооксида $C_{21}H_{22}N_2O_5$ нефенольного характера; перхлорат, т. разл. 250—252°. Побочно получается аминокислота неизвестного строения. При окислении I CH_3CO_3H в присутствии $Co(OCOCH_3)_2$ (0°, несколько суток) образуются главным образом **IV** ~10%) и лишь следы **III** и аминоокиси. Окисление I 30%-ной H_2O_2 в 1 н. H_2SO_4 (0°, 14 суток) не проходит полностью и дает **IV** с выходом 1%; если окислять лишь 72 часа, получается в-во неизвестного строения с т. пл. 259—261°, вероятно, фенольного характера. Лучший выход получен следующим путем. К 14 *г* **I** в 150 *мл* воды и 50 *мл* 1 н. HCl добавлено при 20° 24 *г* нитрозодисульфоната калия в 350 *мл* 0,14 *M* NaH_2PO_4 и 70 *мл* 0,14 *M* Na_2HPO_4 и 800 *мл* воды. Через 3 дня получают 3,7 *г* **IV**, побочно образуется аморфная аминокислота $C_{20}H_{22}N_2O_5$, т. разл. 290° (в вакууме, из бзл.-петр. эф.). Каталитич. гидрирование **III** и **IV** зависит от среды: в слабокислом р-ре поглощается только 1 моль H_2; второй моль H_2 поглощается лишь в сильнокислой среде. Из 0,348 *г* **III**, 30 *мл* воды, 1,5 *мл* 1 н. HCl при восстановлении с Pt из PtO_2 получена аморфная модификация дигидро-**III**, $[\alpha]^{17}D$ —94,1° (CH_3OH); перхлорат, т. пл. 279—280°. Из 1,82 *г* **IV**, 200 *мл* 50-ного водн. CH_3OH, 7,5 *мл* 1 н. HCl при восстановлении с Pt из 50 *мг* PtO_2 получено дигидро-**IV** (**VI**), выход 95%, т. разл. 255—260° (из хлф.); хлоргидрат, т. пл. > 300°; перхлорат, т. разл. 280°; диметоперхлорат, т. разл. 210—220° (всюду водн. CH_3OH); ацетат дигидро-**IV**, т. разл. 268—270°. Для **VI** и его производных характерно образование прочных сольватов. Восстановление IV на холоду Na-амальгамой (2,5% Na) в солянокислом р-ре дает хлоргидрат $C_{21}H_{22}N_2O_5 \cdot HCl$, возможно, 13-оксипроизводное IV. Гидрирование **IV** над PtO_2 в водн. CH_3OH в присутствии 5 *экв* HCl приводит к хлоргидрату тетрагидро-IV, т. разл. 300°, основание — аморфный порошок. Обсуждено влияние напряжения циклов на р-цию расщепления 7,16-связи в **I** и оценена применимость правила Бредта в данном случае. Предложен механизм р-ции. Предполагается, что индолениновые структуры типа **III—IV** могут быть промежуточными продуктами в биосинтезе индольных алкалоидов. Предложены структурные ф-лы **III** и **IV**.

Э. Серебряков

70954. **Об алкалоидах *Sedum acre* L. Франк** (Über Mauerpfeffer-Alkaloide. **Franck B.**), Angew. Chem., 1958, 70, № 9, 269 (нем.)

200 *кг* растения, собранного во время цветения, измельчают в CH_3OH. При исследовании экстракта хроматографией на бумаге, пропитанной 0,5 *M* KH_2PO_4 [р-ритель *н*-C_4H_9OH, *н*-дибутиловый эфир и 1%-ная HCOOH (2 : 1 : 3)], обнаружены 4 главных и 6 побочных алкалоидов. Хроматографией на Al_2O_3, кроме седамина и седридина, выделены еще два третичных алкалоида: сединин (I) (РЖХимБх, 1956, 19207) и новый алкалоид сединон (II). В ИК-спектре I CO-группы не обнаружено, имеются две OH-группы. При окислении I $KMnO_4$ образуются C_6H_5COOH и CH_3COOH. Каталитич. гидрирование приводит к дигидро-I (III); хлоргидрат, т. пл. 168°. В ИК-спектре I имеется, а в спектре III отсутствует полоса 13,92 μ, типичная для *цис*- или кольцевой —CH=CH-группы. При окислении III CrO_3 получен насыщ. дикетон, ИК-спектр которого совпадает со спектром рацемич. 8-метил-10-фениллобелидиона. Следовательно, I является дегидро-8-метил-10-фениллобелидиолом, содержащим двойную связь в кольце. II, $C_{16}H_{23}O_2N$, т. пл. 93°. УФ-спектры II и I идентичны; ИК-спектр II содержит интенсивную полосу CO-группы при 5,81 μ.

К. Уткина

70955. **О расщеплении наркотолина в слабощелочном растворе. Сообщение 2. Пфейфер** (Über die Spaltung des Narkotolins in schwach alkalischer Lösung. 2. Mitteilung. **Pfeifer S.**), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 6, 261—266 (нем.)

На основании спектрографич. и полярографич. измерений для котарнолина, являющегося продуктом превращения наркотолина в слабощелочной среде, предложено строение внутримолекулярной четвертичной аммониевой соли. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 32287.

А. Травин

70956. **Синтез криптоплеурина и родственных фенантрохинолизидинов. Маркини, Белло** (The synthesis of crytopleurine and related phenanthroquinolizidines. **Marchini P., Belleau B.**), Canad. J. Chem., 1958, **36**, № 3, 581—588 (англ.)

Осуществлен синтез фенантро-(9,10 : 2,3)-хинолизидина (I) и криптоплеурина (II). К р-ру 7 *г* метилпипеколата в 150 *мл* CH_3OH, содержащему 1,4 *г* K_2CO_3, прибавлено 8,6 *г* 9-хлорметилфенантрена, через 12 час. получен метил-N-(9-фенантрилметил)-пипеколат; хлоргидрат (**III**), выход 5 *г*, т. пл. 177—178° (из ацетона-этилацетата). Р-р 5,5 *г* **III** в 100 *мл* конц. HCl кипятили 2 часа. Получено 5,3 *г* хлоргидрата аминокислоты $C_{21}H_{21}O_2N \cdot HCl$ (**IV**), т. пл. 195—200°. К р-ру 10 *г* P_2O_5 в 10 *г* сиропообразной H_3PO_4 прибавили 3 *г* **IV**, смесь нагревали 6 час. при 100°. Получено 1,4 *г* фенантро-(9,10:2,3)-1-хинолизидина (**V**), т. пл. 168—169° (из $CHCl_3$-CH_3OH). 0,6 *г* KOH, 7 *мл* $OHCH_2CH_2OH$, 1 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$, 0,5 *г* **V** кипятили 1 час, после отгонки (т-ра паров 195°) нагревали 6 час. при 200°. Получено 0,3 *г* I, т. пл. 169—170° (из сп., сублимирует при 155°). К кипящему р-ру 0,4 *г* **V** в 50 *мл* 27,6%-ной HCl прибавлено порциями за 4 часа 2,5 *г* амальгамы Zn и 20 *мл* конц. HCl. Получено 0,25 *г* 3,4-фенантро-1-азабицикло-[0,3,5]-декана, т. пл. 164° (из CH_3OH). Из р-ра 58 *г* 6-нитровератрового альдегида, 60 *г* *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2COOH$, 300 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 5 *г* CH_3COOK (24 часа кипения) получено 38 *г* 6-нитро-3,4,4′-триметокси-α-фенилкоричной к-ты (**VI**). 37 *г* **VI** восстанавливали 228 *г* $FeSO_4$ в 1,1 *л* 14%-ного NH_4OH 30 мин. при 90°; выделено 30 *г* аминокислоты $C_{18}H_{19}O_5N$ (**VII**), т. пл. 203—204°. К суспензии 23 *г* **VII** в 1,4 *л* воды прибавлено 100 *мл* конц. HCl и 400 *мл* диоксана и далее при 3—5° р-р 9 *г* $NaNO_2$ в 100 *мл* воды за 2 часа. Затем прибавляли 20 *г* активизированной Cu-бронзы и перемешивали 24 часа (~ 20). Получено 12 *г* 2,3,6-триметоксифенантрен-9-карбоновой к-ты, т. пл. 219—220° (из CH_3COOH); метиловый эфир (**VIII**), т. пл. 156—157° (из этилацетата-изопропилового сп.). К р-ру 5 *г* **VIII** в тетрагидрофуране прибавлена при охлаждении суспензия 2 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира, после 90 мин. кипения получено 4,5 *г* 2,3,6-триметокси-9-фенантренметанола (**IX**), т. пл. 186° (из сп.). К р-ру

3,7 *г* IX в 170 *мл* безводн. $CHCl_3$ и 2,2 *мл* C_5H_5N прибавлено 2,96 *мл* $SOCl_2$ при 0°, через 1 час (40—60°) получено 3,45 *г* 2,3,6-триметокси-9-хлорметилфенантрена (X), т. пл. 150—151° (из бзл.). Из 3 *г* X, 6 *г* метилпипеколата, 100 *мл* толуола при кипячении 20 час. получен метил-2,3,6-триметокси-N-9-фенантрилметилпипеколат; хлоргидрат (XI), т. пл. 165—167° (из ацетона-этилацетата). При нагревании XI с 80 *мл* конц. HCl 90 мин. получена аминокислота (XII). 2,4 *г* XII прибавлено к смеси 10 *г* P_2O_5 и 10 *г* H_3PO_4. Р-р нагрели 3,5 часа. Получен 1 *г* 2,3,6-триметоксифенантро-(9,10:2,3)-1-хинолизидона (XIII), т. пл. 154,5—155° (из ацетона-CH_3CH). XIII был восстановлен так же, как V (атмосфера N_2), в II, т. пл. 199—201°. Т. Платонова

70957. Алкалоиды *Peganum harmala* L. II. О строении двух новых алкалоидов. Корецкая Н. И., Уткин Л. М., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 4, 1087—1089

Установлено строение алкалоида № 1 (I) и алкалоида № 2 (II), выделенных ранее из надземных частей *Peganum harmala* L. (см. сообщение I, РЖХим, 1958, 50509). Восстановление I $LiAlH_4$ (7 час. кипения в эфире) дало дигидродезоксипеганин. II получен окислением *l*-пеганина (III) H_2O_2. После восстановления II Zn в водн. HCl выделены I и дезоксипеганин (IV). I идентифицирован с 2,3-триметиленхиназолоном-4. II является *l*-2,3-(α-окситриметилен)-хиназолоном-4 (Morris R. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 951). Из 1 *г* III, 13 *мл* ацетона, 10 *мл* 30%-ной H_2O_2 (2 часа, 55°) выделено 0,62 *г* II. 3 *г* II в 100 *мл* 10%-ной HCl восстановлены 10 *г* Zn-пыли (8 час., 20°). Получено 0,68 *г* хлоргидрата I и 0,27 *г* хлоргидрата IV.

Н. Корецкая

70958. Синтез и химическое поведение β-диалкиламиноэтиловых эфиров 8-оксикофеина. Клоза (Synthese und chemisches Verhalten von basischen β-Dialkyl-aminoäthyläthern des 8-Hydroxycoffeins. Klosa Josef), J. prakt. Chem., 1958, 6, № 1, 8—13 (нем.)

Для получения в-в, содержащих антигистаминную группировку и не имеющих побочных седативных действий, синтезированы: 8-β-диметиламиноэтоксикофеин (I) и 8-β-диэтиламиноэтоксикофеин (II), которые при нагревании претерпевают превращение в 1,3,7-триметил-9-(β-диметиламиноэтил)-мочевую к-ту (III) и 1,3,7-триметил-9-(β-диэтиламиноэтил)-мочевую к-ту (IV). I и II при действии горячей разб. HCl, а их хлоргидраты при нагревании выше их т-р плавления расщепляются до 8-оксикофеина (V). III также дает V при нагревании до 230°. В 25 *мл* β-диметиламиноэтанола растворяют 0,5 *г* Na, р-р разбавляют 25 *мл* толуола и прибавляют порциями 6 *г* 8-бромкофеина (VI), нагревают 40—50 мин. (~100°), осадок отсасывают, жидкость охлаждают, выпадает I, выход 4,5 *г*, т. пл. 123—125° (из толуола-петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 185° (из эф.). 0,5 *г* I растворяют в 10 *мл* 10%-ной HCl, нагревают 5 мин. (~100°), выделяют V, т. пл. 344—346°. К 0,5 *г* I в 4 *мл* абс. спирта прибавляют 0,6 *г* CH_3J, через 2 часа выделяют йодметилат I, т. пл. 231—233, 223—225° (из водн. сп.). Бромэтилат I, т. пл. 225—227°; йодэтилат, т. пл. 240—242°; *н*-бромпропилат, т. пл. 215—217°; бромбензилат, т. пл. 183—185, 165—168° (с 1 молекулой H_2O). Аналогично I из 6 *г* VI получают 2,5 *г* II, т. пл. 97—98° (из толуола и петр. эф.); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 200—203°, при 220° затвердевает и плавится при 330° (разл.). Йодметилат, т. пл. 218—220° (из абс. сп.); бромбензилат, т. пл. 200—202°, при 204° затвердевает и вновь плавится при 260—270°. 1 *г* I медленно нагревают до 150—160° и держат 15 мин., прибавляют горячего спирта, по охлаждении выделяют III, т. пл. 256—258°; хлоргидрат, т. пл. 242—244° (разл.); йодметилат, т. пл. 295—297° (из абс. сп.). Аналогично при нагревании II получают IV, т. пл. 260°. В 10 *мл* β-пиперидинэтанола растворяют 0,25 *г* Na, разбавляют 10 *мл* толуола и прибавляют по порциям 2 *г* 8-хлоркофеина, нагревают 30 мин. (~100°), из фильтрата осаждают 30 *мл* петр. эфира 8-β-пиперидиноэтоксикофеин, выход 1,8 *г*, т. пл. 120—122° (из толуола и петр. эф.); ХГ гигроскопичен; йодметилат, т. пл. 213—215° (разл.). I, II, III и IV дают устойчивые пенициллиновые соли, плохо р-римые в воде. К. Уткина

70959. Таксин-I — основной алкалоид *Taxus baccata* L. Бакстер, Литго, Скейлс, Триппетт, Блант (Taxine-I, the major alkaloid of the yew, *Taxus baccata* L. Baxter J. N., Lythgoe B., Scales B., Trippett S., Blount B. K.), Proc. Chem. Soc., 1958, Jan., 9—10 (англ.)

Взаимодействие йодметилата аморфного таксина с K_2CO_3 в воде приводит к отщеплению $(CH_3)_3N$ и образованию эфира коричной к-ты (I). При расщеплении ацетатной группы из I получают O-циннамоилтаксицин-I $C_{29}H_{36}O_7$ (II), т. пл. 224°, $[\alpha]D$ +279°. При восстановлении II с Pd получают O-β-фенилпропионилтаксицин-I (III), т. пл. 207° $[\alpha]D$ +176°, III образует триацетат, содержащий одну OH-группу. III имеет изолированную двойную связь, так как при окислении триацетата $KMnO_4$ образуется гликоль, расщепляемый $(CH_3COO)_4Pb$ на HCHO и карбонильное соединение $C_{34}H_{42}O_{11}$, образующее оксим. Из III гидрированием над Pd получают дигидро-III (IV). Триацетат IV содержит α,β-ненасыщ. карбонильную группу, способную к енолизации. Это подтверждается образованием из III, CH_3J и Ag_2O диметилпроизводного $C_{37}H_{48}O_{10}$ ν(макс.) 1636 $см^{-1}$ (эфир енола). При мягком взаимодействии HCl из III получают изомер, ν(макс.) 1710 $см^{-1}$ (неконъюгированный карбонил), λ(макс.) 243 мμ (ε 1140) (конъюгированный диен). Это изменение показывает образование новой двойной связи за счет раскрытия циклопропанового кольца, конъюгирование которого с первоначальной енонной системой определяет характерное поглощение при 275 мμ. Аморфный таксин состоит, примерно, на 40% из таксина-I (V), который является моноацетатом O-β-диметиламино-β-фенилпропионилтаксицина-I $C_{33}H_{45}O_8N$. Таксицин-I $C_{20}H_{30}O_6$, по-видимому, дитерпеноид, является трициклич. в-вом. V содержит следующие фрагменты структуры: $OCOCH_2CH(C_6H_5)N(CH_3)_2$, $OCOCH_3$, $(OH)_4$, C=C—CO; $C=CH_2$; остальная часть молекулы имеет состав $C_{15}H_{23}$. В. Шибаева

70960. Исследования в ряду витаминов D. XXV. Расщепление витаминов D_2 и D_3 до 8-метил-*транс*-гидринданол-4-она-1. Инхоффен, Квинкерт, Шюц, Фридрих, Тобер (Studien in der Vitamin D-Reihe. XXV. Abbau der Vitamine D_2 und D_3 zum 8-Methyl-*trans*-hydrindanol-(4)-on-(1). Inhoffen Hans Herloff, Quinkert Gerhard, Schütz Siegismund, Friedrich Gerhard, Tober Edith), Chem. Ber., 1958, 91, № 4, 781—791 (нем.)

Изучаются свойства *транс*-8-метилгидринданол-4-она-1 (I) — возможного полупродукта в полном синтезе витаминов D. При озонолизе р-ра дигидровитамина D_2 в абс. лигроине при −60° и восстановлении реакционной смеси $LiAlH_4$ образуется масло, т. кип. 150—170°/0,01 *мм*; хроматографированием последнего на SiO_2 (вымывание бзл., затем хлф.) выделены жидкий ненасыщ. C_{19}-спирт (II), выход 42%, и C_{13}-диол (III), выход ~ 7—11%, т. пл. 109—110° (из лигр.). 3,5-динитробензоаты (ДНБ) II и III имеют соответственно т. пл. 145° (из ацетона) и 238,5—239,5° (из этилацетата). Омылением ДНБ II 3%-ным KOH в CH_3OH получен II, выход 97,5%, т. кип. 118—12[illegible]°/0,01 *мм*. При действии $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOK (в ~ 100°, 1 час) образуется ацетат II, выход 9[illegible]%, т. кип. 123—130°/0,01 *мм*. Диацетат III, т. пл. 48° (из лигр.), как и ДНБ II, очищают проведением р-ра

C_6H_6 через Al_2O_3. Действием C_6H_5COOOH из ДНБ **II** получен ДНБ C_{19} эпоксида $C_{26}H_{36}O_7N_2$, выход 89%, т. пл. 122—124° (из CH_3OH); он же образуется из ДНБ **II** при действии смеси $HCOOH + H_2O_2$; в-во устойчиво к действию 1 н. H_2SO_4 в диоксане при 100°. Окисление **III** действием CrO_3 в CH_3COOH приводит к C_{13}-кетокислоте; семикарбазон (СК) $C_{14}H_{23}O_3N_3$, т. разл. 219°. Окисление **III** в C_{13}-альдегидоспирт осуществить не удается. Ацетат последнего (**IV**) получен озонолизом

I R = H, R′ = O; II R = R′ = H, R″ = CH = CHCH(CH₃)CH(CH₃)₂; III R = R′ = H, R″ = CH₂OH; IV R = CH₃CO, R′ = H, R″ = CHO; IVa R = CH₃CO, R′ = Br, R″ = CHO; V R = COCH₃, R′ = CCH₃CHO₂; VI R = R′ = H, R″ = CH₂CH₂CH₂CH(CH₃)₂

р-ра ацетата **II** в CH_2Cl_2 при —60° и разложением озонида действием частично дезактивированного нагреванием в воде скелетного Ni (~40°, 4 часа), т. кип. 88—95°/0,01 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) **IV**, т. пл. 172—173° (из CH_3OH). После действия на р-р **IV** в $CHCl_3$ 13%-ным р-ром Br_2 в $CHCl_3$ (небольшой избыток **IV**), отщепления HBr от сырого продукта бромирования (**IVa**) с помощью коллидина (~100°, 1 час, N_2) и хроматографирования на Al_2O_3 (из бзл.) выделен ацетат α,β-ненасыщ. альдегида (**V**), т. пл. 206,5—207,5° (из CH_3OH). Озонолиз **V** в этилацетате (—60°) приводит, после очистки на Al_2O_3, к жидкому ацетату **I**, который омылением 3%-ным KOH в CH_3OH переведен в **I**, выход 1% (считая на **II**), т. пл. 85—87° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +109° (CH_2Cl_2). Лучшие выходы **I** достигнуты при использовании насыщ. C_{18}-спирта (**VI**), имеющего *транс*-гидринданововую конфигурацию (РЖХим, 1958, 14679). Р-р ДНБ **VI** в смеси с $C_2H_4Cl_2$-CH_3COOH обрабатывают р-ром CrO_3 в 70%-ной CH_3COOH (12—20°, 24 часа), выделяют аморфный ДНБ **I**; его СК, т. разл. 236—238°. Омылением неочищ. ДНБ **I** 3%-ным KOH в CH_3OH получен **I**, выход ~10% (считая на **VI**). При окислении **I** (CrO_3 в пиридине) образуется *транс*-8-метилгидриндандион-1,4 (**VII**), выход 90%, т. кип. 110—115°/3 *мм*, т. пл. 41—42,5° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +112,6° (CH_2Cl_2); диоксим, т. разл. 218—220° (из этилацетата-петр. эф.). Изомеризацией *транс*-**VII** (кипячением с 5%-ным KOH в CH_3OH, 2 часа) получен *цис*-**VII** (РЖХим, 1955, 34595) $[\alpha]^{20}D$ +120,8° (CH_2Cl_2). Приведены кривая ИК-спектра **I**, данные ИК-спектров **I, II, III, IV, V, VII**, ацетата **I** и УФ-спектров **V** и ДНФ **IV** и **V**. Сообщение XXIV см. РЖХим, 1958, 61126. Э. Серебряков

70961. **Химия антибиотиков ряда тетрациклина. I.** Четвертичные производные. **Бут, Бонвичино, Уоллер, Петиси, Уилкинсон, Брошард** (Chemistry of the tetracycline antibiotics. I. Quaternary derivatives. Boothe James H., Bonvicino Guido E., Waller Coy W., Petisi Joseph P., Wilkinson Raymond W., Broschard Robert B.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 7, 1654—1657 (англ.)

Синтезированы четвертичные йодметилаты (ИМ) тетрациклина (I) и хлортетрациклина (II). Отмечена их бо́льшая реакционная способность и меньшая устойчивость по сравнению с исходными антибиотиками. Улучшен способ восстановления ИМ **I** и ИМ **II** (соответственно **III** и **IV**), получены хорошие выходы дес-(диметиламино)-тетрациклина (**V**) и дес-(диметиламино)-хлортетрациклина (**VI**). При нагревании (1 час, ~100°) 1,2 *г* **II** и 3 *мл* CH_3J в 25 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ) получают **IV**, выход 67,3%, при 24° (7 дней) выход **IV** 96,5%, не плавится до 275° (из сп.-петр. эф.). Р-р 2 *г* **IV** в 5 *мл* $HCON(CH_3)_2$ (ДМФ) центрифугируют и вливают в 45 *мл* воды +5 *мл* 20%-ного CH_3COONa, р-р осадка в 25 *мл* воды с 5—6 каплями 6 н. H_2SO_4 обрабатывают углем и добавляют CH_3COONa до pH 4,5—5, получают метилбетаин (МБ) **II**, т. пл. 205°. Аналогично **IV** (25°, 10—20 час.; 5°, 2 дня) получают **III**, выход 97% (ср. РЖХим, 1958, 46943). Антибактериальная активность **III** и **IV** незначительна. При добавлении р-ра CH_3COONa к отфильтрованному р-ру 500 *мг* **III** в 25 *мл* воды до pH 4,5 образуется МБ **I** $C_{23}H_{26}O_8N_2 \cdot CH_3OH$, т. пл. 180—186° (разл.; из CH_3OH); при действии HJ (по каплям) на его суспензию в ТГФ образуется **III**. МБ нестойки, особенно при действии света. Хлорметилат **II** получен встряхиванием р-ра **IV** в спирте с AgCl (25°, без доступа света, 14 час.), выход 90,3%. При взаимодействии CH_3J с окситетрациклином в $CH_3OCH_2CH_2OH$ (22 часа, 25°) образуется $N(CH_3)_4J$, выход 53,6%. Реакционную смесь 5 *г* изохлортетрациклина (**VII**) в 150 *мл* ТГФ с 25 *мл* CH_3J (25°, 3 дня) упаривают досуха; к горячему р-ру остатка в 50 *мл* воды +5 *мл* 12 н. HCl добавляют кипящий р-р 20 *г* CH_3COONa в 50 *мл* воды, получают МБ **VII** $C_{23}H_{25}O_8N_2Cl \cdot H_2O$, выход 86%, т. пл. 270—284° (разл.); он же образуется при кипячении (45 мин.) 20 *г* **IV** + 20 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 400 *мл* CH_3OH + 40 *мл* воды, выход 55%. К суспензии 500 *мг* **IV** в 24,6 *мл* воды + 10,2 *мг* $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ добавляют 5,4 *мл* 1 н. NaOH (в среде N_2), через 1 час подкисляют до pH 1—2, получают дес-(диметиламино)-ауреомициновую к-ту (**VIII**), выход 150 *мг* (Waller C. W. и др., J. Amer. chem. Soc., 1952, 74, 4978). Через суспензию 1 *г* **IV** в 45 *мл* воды + 5 *мл* 10 н. NaOH пропускают струю O_2 (1 час), подкисляют, экстрагируют этилацетатом β-(4-хлор-7-окси-3-метилфталид-3)-глутаровую к-ту (**IX**), выход 310 *мг* (Hutchings и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3710). Из водн. фазы получен амид 3,4-диокси-2,5-диоксоциклопентанкарбоновой-1 к-ты, выход 120 *мг*. Р-р 24,8 *г* **IV** в 200 *мл* CH_3COOH + 140 *мл* воды перемешивают 15 мин. с 12 *г* Zn-пыли, осадок извлекают 50 *мл* ДМФ, добавляют 100 *мл* CH_3OH и 5 *мл* 6 н. HCl, получают **VI**; другую фракцию **VI** выделяют из фильтратов, общий выход 73%, т. пл. 156—159° (из CH_4OH) (РЖХим, 1955, 26339). Аналогично из **III** получают **V**, выход 77,4%, т. пл. 195—200° (разл.; из этилацетата-петр. эф.). Приведены данные УФ-спектра **IV, VIII, IX** и МБ **VII**. А. Лютенберг

70962. **О новых солях пенициллина. Баганц, Мильстер** (Über neue Penicillinsalze. Baganz Horst, Milster Helga), Arch. Pharmazie, 1958, 291/63, № 3, 116—121 (нем.)

Синтезированы 1-N-пиперидил-2-(бензиламино)-этан (I), 1-N-пиперидил-2-(*n*-хлорбензиламино)-этан (II), 1-N-морфолино-2-(бензиламино)-этан (III) и 1-N-морфолино-2-N-пиперидилэтан (IV); изучена их способность к образованию солей с пенициллином (V). Смесь 18,4 *г* хлоргидрата N-(β-хлорэтил)-пиперидина с 43,5 *г* морфолина нагревают (20 час., 134—145°), выход **IV** 83%, т. кип. 115—117°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4847; дихлоргидрат (ДХГ) **IV**, т. пл. 303—304° (разл.; из сп.). Р-р 12,6 *г* морфолиноацетонитрила в 100 *мл* CH_3OH (наполовину насыщ. NH_3) гидрируют со скелетным Ni, получают N-(β-аминоэтил)-морфолин (**VI**), выход 82%, т. кип. 91—92°/17 *мм*. При р-ции 14,5 *г* **VI** с 11,9 *г* C_6H_5CHO получают 1-N-морфолино-2-(бензальамино)-этан, выход 93%, т. кип. 193—194°/19 *мм*; гидрирование 22,5 *г* его в 100 *мл* CH_3OH с 300 *мг* PtO_2 приводит к **III**, выход 97%, т. кип. 185—187°/18 *мм*, $n^{25}D$ 1,5280; ДХГ **III**, т. пл. 241—242° (разл.; из сп.). Из пиперидинацетонитрила изготовлен N-(β-аминоэтил)-пиперидин (**VII**), выход 79%, т. кип. 73—75°/16 *мм*; побочный продукт ди-(β-N-пиперидилэтил)-амин, т. кип. 172—176°/20 *мм*. Из **VII** (как из **VI**) получены 1-N-пиперидил-2-

(*n*-хлорбензальамино)-этан, выход 81%, т. кип. 149—151°/0,05 *мм*, т. пл. 28—29°, и II, выход 95%, т. кип. 197—199°/17 *мм*, $n^{25}D$ 1,5340; ДХГ II, т. пл. 254—255° (разл.; из сп.). Аналогично из VII получены 1-пиперидил-2-(бензальамино)-этан, выход 83%, т. кип. 176—178°/16 *мм*, затем I, выход 97%, т. кип. 173—174°/17 *мм*, $n^{25}D$ 1,5236; ДХГ I · H_2O (VIII), т. пл. 244—245° (разл.). Р-р 4,6 *г* VIII в 40 *мл* воды добавляют (0—2°) к р-ру 11,1 *г* К-соли V в 40 *мл* воды, осадок соли $C_{46}H_{58}O_8N_6S_2 \cdot 3H_2O$ (IX) промывают водой (0°), выход 92%, т. пл. 101—108° (разл.; из сп.-эф.). Аналогично получают из ДХГ II соль $C_{46}H_{57}O_8N_6ClS_2 \cdot 4H_2O$ (X), выход 84%, т. пл. 95—103° (разл.; из сп.-эф.), и из ДХГ III получают соль $C_{45}H_{56}O_9N_6S_2 \cdot 2H_2O$ (XI), выход 48%, т. пл. 93—107° (разл.), при действии воды (10 мин., 20°) разлагается. При взаимодействии IV со свободным V в эфире образуется соль $C_{43}H_{58}O_9N_6S_2$, масло кристаллизуется через 10—14 дней (0°), выход 90%, т. пл. 89—93° (разл.), растворимость в воде (20°) 60%, в р-ре быстро разлагается. Указана растворимость 1 *г* безводн. соли в 100 *мл* воды (20°): IX 0,88; X 0,73; XI 1,36; pH 0,5%-ных водн. р-ров IX, X, XI через 2 часа 4,4, 4,0, 3,2; через 14 час. 3,7, 3,5, 2,7 соответственно. В процессе растворения в воде (20°) содержание воды в кристаллах снижается: у IX до $2H_2O$, у X до $3H_2O$. Бактериостатич. действие IX, X и XI такое же, как известных препаратов V. А. Лютенберг

70963. Антибиотики из актиномицетов. XXXIX. Актиномицин. XVIII. Расщепление актиномицина С с образованием актиноцинина и дезаминоактиноцинилтреонина. Брокман, Грене (Actinomycine. XVIII. Anitibiotica aus Actinomyceten. XXXIX. Abbau von Actinomycin C zu Actinocinin und Desamino-actinocinyl-threonin. Brockmann Hans, Gröne Heinz), Chem. Ber., 1958, 91, № 4, 773—781 (нем.)

Актиномицин С (I) гидролизуют 10%-ной HCl (80°, 120 час., в атмосфере N_2), р-р разбавляют водой, извлекают $CHCl_3$, экстракт хроматографируют на кислом SiO_2-геле с промыванием смесью $CHCl_3$-ацетон (9 : 1); нижнюю из двух главных красных зон вымывают ацетоном, выделяют кристаллич. хромофор дезамино-I $C_{15}H_{11}O_5N$, названный актиноцинином (II), выход 30—40 *мг* из 1 *г* I. Вероятно, атом N входит в гетероциклич. ядро; II содержит две CCH_3-группы, одну CO-, одну COOH- и одну фенольную OH-группу. При действии $CH_3J + Ag_2O$ II образует кристаллич. диметоксипроизводное (III), т. пл. 210—211° (из водн. CH_3OH); при повторном нагревании плавится при 227—228°. После извлечения II гидролизат I экстрагируют бутанолом, экстракт сгущают в вакууме, добавляют 4—5-кратный объем петр. эфира, осадок растворяют в смеси $CHCl_3 + CH_3OH$ (1 : 1), встряхивают 6 час. с $CH_3J + Ag_2O$, фильтрат упаривают, продукт р-ции хроматографируют из C_6H_6-C_4H_9OH (99 : 1) на SiO_2-геле, верхнюю красную зону вымывают $CHCl_3$-CH_3OH (9 : 1), получают в-во $C_{22}H_{22}O_9N_2$ (IV), т. пл. 236—240°. Моноацетат IV очищен хроматографированием из C_6H_6, содержащего 1,5% бутанола, выход 26 *мг* из 30 *мг* IV, т. разл. > 240°. В IV имеются $2CH_3O$-группы, возникшие при этерификации продукта гидролиза дезаминоактиноцинилтреонина $C_{20}H_{18}O_9N_2$ (V) (см. предварительное сообщение РЖХим, 1957, 48173). В молекуле V NH_2-группа треонина (VI) связана с COOH-группой остатка II амидной связью, в ядре остатка II содержится еще одна свободная COOH-группа; вероятно, при образовании IV (диметилового эфира V) метилированию подвергаются эта группа и COOH-группа VI, а OH-группа остатка II в этом случае не метилируется. При продолжительном кипячении V с CH_3COOH и затем с HCl отщепляется VI и выделяется II, выход 2 *мг* из 30 *мг* V. Улучшен метод распределительной хроматографии неэтерифицированной бутанольной вытяжки применением системы *н*-бутанол — бутилацетат — *н*-дибутиловый эфир (4 : 3 : 1 или 2 : 1 : 1) (10%-ный *м*-крезотинат Na, содержащий 2 об.% конц. NH_4OH. Приведены кривые УФ-спектров II, IV дезамино-I и продуктов их восстановления избытком $SnCl_2$ и данные ИК-спектров II и III. Сообщение XXXVIII см. РЖХим, 1958, 1464. Р. Т.

70964. Канамицин. II. Гексозаминовые части. Крон, Фардиг, Джонсон, Шмиц, Уайтхед, Хупер, Лемьё (Kanamycin II. The hexosamine units. Cron M. J., Fardig O. B., Johnson D. L., Schmitz H., Whitehead D. F., Hooper I. R., Lemieux R. U.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 9, 2342 (англ.)

При гидролизе антибиотика канамицина (кипячение 15 мин. с 4 н. HCl) получены дихлоргидрат 2-дезоксистрептамина (I) (см. сообщение I, РЖХим, 1958, 61133), 6-дезокси-6-амино-D-глюкоза (II) и гексозамин, названный канозамином (III). Концентрированием маточного р-ра от дихлоргидрата I осаждают хлоргидрат II (IIa), очищаемый хроматографией на дауэкс-50, т. разл. 161—162°, $[\alpha]^{25}D$ +23,0; +50,1° через 21 час (*c* 1,0; вода). Маточный р-р упаривают, остаток ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N, получают пентаацетат III (IV), $C_{16}H_{23}NO_{10}$, т. пл. 206—207°, $[\alpha]^{25}D$ +8,1° (*c* 0,8; хлф.). Ацетилирование IIa приводит к пентаацетату 6-дезокси-6-амино-β-D-глюкопиранозы (V), т. пл. 114—120°, $[\alpha]^{25}D$ +9,9° (*c* 0,8; хлф.). Под действием $HClO_4$ в $(CH_3CO)_2O$-CH_3COOH V превращается в α-аномер, т. пл. 141—142°, $[\alpha]^{28}D$ +92,6° (*c* 0,4; хлф.). O-Дезацетилированием IV и V на OH-форме амберлита IR-410 получены соответственно N-ацетилканозамин, т пл. 199—202° разл.), $[\alpha]^{25}D$ +43° (*c* 1,0; вода), и N-ацетильное производное II, т. пл. 196—198° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ +44,0, +34,9° через 22 часа (*c* 1,0; вода). Строение II доказано спектром протонного магнитного резонаса, а также ацетилированием IIa смесью $(CH_3CO)_2O$-CH_3COOH-$HClO_4$ до тетра-O-ацетильного производного, дезаминированием последнего HNO_2 и ацетилированием, приведшим к пентаацетату α-D-глюкопиранозы. Л. Нейман

70965. Расщепление шартрезина — антибиотика X-465A. Штернбах, Кайзер, Голдберг (Degradation of chartreusin (antibiotic X-465A) (Sternback L. H., Kaiser S., Goldberg M. W.), J. Amer. Cem. Soc., 1958, 80, № 7, 1639—1647 (англ.)

Антибиотик X-465A — шартрезин $C_{32}H_{34-36}O_{14}$ (I), дает при гидролизе к-той агликон $C_{19}H_{10-12}O_6$ (II) и по 1 молю D-фукозы (III) и D-дигиталозы (IV). По-видимому, I является производным *x*-метил-2-фенилнафталина (V) или *x*-метил-2,3-бензофлуорена (VI); в нем найдены 1 лактонная группа, 2 фенольных OH, возможно также наличие CH_2-группы. Одна из фенольных групп I связана в виде гликозида с дисахаридом, состоящим из III и IV (см. РЖХим, 1954, 27110). Р-р 10 *г* I в 1,2 *л* диоксана кипятят (45 мин.) со 190 *мл* 3 н. H_2SO_4 (или HCl), упаривают в вакууме, разбавляют водой, выделяют желтый II, выход 5,12 *г*; его получают также нагреванием I (250°/0,2 *мм*), т. пл. 310—311° (из диоксана). Диоксановый фильтрат II (после гидролиза I) нейтрализуют $Ba(OH)_2$, упаривают в вакууме, получают сироп (смесь III и IV), выход 5,5 *г*; IV выделяют в виде озазона, т. пл. 177—178° (из 60%-ного CH_3OH), III получают из 1 *г* сиропа в виде дифенилгидразона, выход 0,43 *г*, т. пл. 187—188° (из сп.), Дибензилмеркапталь III получают при встряхивании 0,8 *г* сиропа в 1,5 *мл* конц. HCl с 2,5 *мл* $C_6H_5CH_2SH$ (50°, 20 мин.), выход 0,25 *г*, т. пл. 181—183° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}D$ −26,3° (*c* 0,9; пиридин). Из 6 *г* смеси III и IV действием C_2H_5SH + конц. HCl получают нерастворимый в эфире диэтилмеркапталь (ДЭМ) III, выход 64%, т. пл. 166—167° (из сп.), $[\alpha]^{2?}D$

+0,5° (*с* 1; пиридин); из эфирного р-ра получают ДЭМ IV, выход 21%, т. пл. 95—96° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ —11,5° (*с* 2; пиридин); рацемич. ДЭМ **III**, т. пл. 158—159° (из сп.). Р-р 1,2 *г* ДЭМ **IV** в 40 *мл* 65%-ного спирта кипятят 35 мин. с р-ром 2,4 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ в 15 *мл* CH_3OH, выделяют 0,52 *г* неочищ. **IV**; ее р-р в 10 *мл* воды окисляют 0,5 *мл* Br_2 (24 часа, ~ 20°, без доступа света), получают D-дигиталонолактон, выход 110 *мг*. Из II получены: диацетат (**VII**), выход 0,6 *г* (из 0,5 *г* III), т. пл. 292—294° (из хлф.); ди-(метилсульфонил)-производное $C_{21}H_{14}O_{10}S_2$ (**VIII**), выход колич., т. пл. 279—281° [из диметилформамида (ДМФ)]; монометилмоноацетил-II (из эфирного р-ра CH_2N_2 и р-ра 0,4 *г* VII в 240 *мл* водн. ДМФ, 20 час., ~ 20°), выход 50 *мг*, т. пл. 274—276° (из ацетона); монометилмонометилсульфонил-II (из 80 *мг* **VIII** в 50 *мл* ДМФ и эфирного р-ра CH_2N_2, 14 час., ~ 20°), выход 15 *мг*, т. пл. 271—274° (разл.; из ацетона). При действии избытка CH_2N_2 на р-р 5 *г* **II** в 1,6 *л* ДМФ образуется сложная смесь в-в, из которой хроматографией на Al_2O_3 из CH_2Cl_2 выделены диметиловый эфир (ДМЭ) II, выход 1,9 *г*, т. пл. 282—283° (из CH_2Cl_2), по-видимому, С-метил-О-метилпроизводное **II**, выход 0,2 *г*, т. пл. 284—286° (из CH_2Cl_2). Нагреванием 5 *г* **II** в 500 *мл* CH_3OH + 1,25 *л* 1,5 н. NaOH (35 мин., 52°, в среде N_2) с последующим смешением фильтрата с 700 *мл* 3 н. HCl, упариванием в вакууме и нагреванием (80—90°, 2 часа) получают в-во $C_{18}H_{12-14}O_5$ (**IX**), выход 3,75 *г*, не плавится при 330° (разл.; из пиридина-петр. эф.). Производные **IX**: триацетат, выход колич., т. пл. 280—281° (из CH_2Cl_2-эф.); три-(метилсульфонил)-производное, выход колич., т. пл. 279—280° (из ДМФ-эф.); монометиловый эфир, т. пл. 263—266° (из ацетона-петр. эф.). При гидрировании 8 *г* **II** в 1 *л* CH_3COOH в присутствии 3 *г* PtO_2 (130—145°, 70 *ат*, 20 час.) получено 5 кристаллич. в-в: $C_{19}H_{14}O_5$ (**X**), т. пл. 253—254° (из хлф.-петр. эф.); $C_{19}H_{16}O_4$ (**XI**), т. пл. 254—256° (из пиридина); $C_{19}H_{20}O_4$, т. пл. 203—204° (из сп.); $C_{19}H_{22}O_4$ (**XII**), 2 формы, т. пл. 140—141 и 116—117° (из эф.-петр. эф.); $C_{19}H_{18}O_5$, т. пл. 199—204° (из эф.-петр. эф.); маслянистый остаток (МО) $C_{19}H_{24-26}O_3$, по-видимому, смесь. Гидрирование смеси X и XI приводит к **XII**, выход 60%. При гидрировании II в CH_3COOH с PtO_2 (90°, атмосферное давление) также образуется X, выход колич.; моноацетил-**XI**, т. пл. 245—247°; моноацетил **X**, выход колич., т. пл. 240—241° (оба из CH_2Cl_2-петр. эф.); монометилсульфонилпроизводное X, т. пл. 273—274° (из CH_2Cl_2-эф.); монометиловый эфир X, т. пл. 240—241° (из хлф.-петр. эф.); моноацетил-XII $C_{21}H_{24}O_5$ (**XIII**), т. пл.173—177° (из ацетона-эф.-петр. эф.). Кипячением (30 мин.) 0,5 *г* X в 50 *мл* диоксана с 75 *мл* 1 н. NaOH получают в-во $C_{18}H_{16}O_4$ (**XIV**), т. пл. 304—309° (из CH_3OH); диацетил-XIV, т. пл. 231—232° (из эф.-петр. эф.); ди-(метилсульфонил)-производное **XIV**, т. пл. 207—208° (из ацетона-эф.-петр. эф.). Р-р 1 *г* смеси продуктов гидрирования II (~60% **X** + 40% **XI**) в 180 *мл* диоксана кипятят со 150 *мл* 1 н. NaOH (1 час, в токе N_2), к р-ру добавляют 100 *мл* 2н. HCl и лед, выделяют в-во $C_{18}H_{18}O_3$ (XV), выход 0,35 *г*, т. пл. 228—234° (из эф.-петр. эф.), в фильтрате **XIV**, выход 0,5 *г*; диацетил-XV, т. пл. 136—137° (из эф.-петр. эф.). Р-р 0,5 *г* **XII** в 50 *мл* CH_3OH кипятят 25 мин. с 25 *мл* 3 н. NaOH, получают оксикислоту $C_{19}H_{24}O_5$ (**XVI**); выход 0,45 *г*, т. пл. 151—152° (из эф.-петр. эф.), при кипячении с C_6H_5Cl теряет 1 моль воды и превращается в **XII**. Ацетилированием **XVI** получен **XIII**. Дегидрированием МО в присутствии 10%-ного Pd/C (320—350°, 10,5 часа), получены **VI**, выход 7%, т. пл. 222—222,5° (из эф.-сп.), и **V**, выход 3,7%; масло; они очищены через комплексы с 2,4,7-тринитрофлуореноном, т. пл. 225—226° (из ацетона) и 142—143° (из сп.) соответственно. Получен комплекс **V** с 2 молями 1,3,5-$C_6H_3(NO_2)_3$, т. пл. 102—103° (из сп.). После дегидрирования XII выделено 3,9% **V** и 2% **VI**. Приведены данные УФ-спектров **X** и **XII**; ИК-спектров **V**, **VI**, 2,3-бензофлуорена (**XVII**), 2-фенилнафталина (**XVIII**) и 2-*о*-толилнафталина; кривые УФ-спектров: **I**, **II**, **V**, **VI**, **VII**, **XVII**, **XVIII** и ДМЭ **II**. Т-ры плавления исправлены.

А. Лютенберг

70966. Связь конфигурации (—)-α-метил-β-аланина и (—)-2-метилбутанола. Баленович, Брегант (Correlation of the configurations of (—)-α-methyl-β-alanine and (—)-2-methylbutanol. Balenović K., Bregant N.), Chemistry and Industry, 1957, № 38, 1273 (англ.)

Изучена конфигурация (—)-α-метил-β-аланина (I) (—)-α-Метил-β-фталимидопропионовую к-ту, $[\alpha]D$ —23° (гидролизующуюся в I), превращают через соответствующий хлорангидрид в (—)-1-диазо-3-метил-4-фталимидобутанон-2, $[\alpha]D$ —72° (этилацетат), и затем действием HJ в (+)-2-метил-1-фталимидобутанон-3 (II), $[\alpha]D$ +10° (CH_2Cl_2). Меркаптальное производное, полученное р-цией II с $HSCH_2CH_2SH$, $[\alpha]D$ +14° (бзл.), отщепляет серу над скелетным Ni и дает (+)-2-метил-1-фталимидобутан (III), $[\alpha]D$ +24° (бзл.). III может быть получен из (—)-2-метилбутанола-1 (IV) через (+)-1-бром-2-метилбутан. Следовательно, I имеет ту же R-конфигурацию, что и IV.

С. Аваева

70967. Аминокислоты. IV. Реакция глицина и β-аланина с CS_2. Тарлтон, Мак-Кей (Amino acids. IV. The reaction of glycine and β-alanine with carbon disulphide. Tarlton E. J., McKay A. F.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 3, 496—506 (англ.)

При конденсации глицина (I) с CS_2 образуется 1,3-ди-(карбоксиметил)-тиомочевина (II), которая легко перегруппировывается в 2-тио-3-(карбоксиметил)-гидантоин $OCCH_2NHCSNCH_2COOH$ (III). Изучена обратимая конденсация Na-соли III в в-во $C_{10}H_8N_4O_5S_2Na_2$ (IV), pK_a IV 3,4. С конц. HCl IV превращается в III, с $CH_2ClCOOH$ в метиловый эфир 3-(карбоксиметил)-гидантоина. Аналогично β-аланин (V) с CS_2 образует 1,3-ди(β-карбоксиэтил)-тиомочевину (VI). Циклизацией VI получен 2-тио-3-(β-карбоксиэтил)-гидроурацил $OCCH_2CH_2NHCSNCH_2CH_2COOH$ (VII). Окислением VI получена 1,3-ди-(β-карбоксиэтил)-мочевина (VIII) и из нее 3-(β-карбоксиэтил)-гидроурацил (IX). К 0,26 моля I и 0,13 моля CS_2 в 27 *мл* воды прибавляют за 15 мин. р-р 0,26 моля NaOH в 27 *мл* воды, затем 2 *г* CS_2, нагревают при т-ре ~ 46° 30 мин., отгоняют CS_2 и кипятят 7 час. Половину фильтрата упаривают в вакууме, обрабатывают 10%-ным р-ром HCl в CH_3OH (~12 час.), фильтруют и упаривают в вакууме. Остаток растворяют в $CHCl_3$, промывают водой, упаривают и обрабатывают C_6H_6; выход диметилового эфира II (X) 25%, т. пл. 99—100° (из бзл.-гексана). 2 ммоля X кипятят 30 мин. с 7 ммолями NaOH в 7 *мл* воды и при 0° подкисляют конц. HCl, выход II 89%, т. пл. 164—165°, и затем 214—215° (разл.; осажден C_6H_6 из р-ра в CH_3OH). Упариванием маточных р-ров X и нагреванием остатка с 35 *мл* конц. HCl (20 мин., 100°) получают III, выход 17%, т. пл. 214—215° (из CH_3OH-бзл.). 3 ммоля III этерифицируют, как описано выше (~ 12 час. при ~ 20°), выход метилового эфира III 91%, т. пл. 113—114° (из бзл. и бзл.-гексана). Гидролиз последнего (6%-ный KOH или 37%-ная HCl) дает III с выходом 72%. Из второй порции р-ра от р-ции I с CS_2 подкислением конц. HCl до pH 2, упариванием и экстракцией остатка кипящим CH_3OH получают IV, выход 24%, т. пл. 287—290° (из воды); и из маточных р-ров получают III, выход 23%. При р-ции 2 молей I с

1 молем CS_2, упаривании р-ра и кипячении остатка с 500 *мл* конц. HCl (45 мин.) выход III 49%. II при нагревании с $ClCH_2COOH$ превращается в 3-(карбоксиметил)-гидантоин (XI), т. пл. 197—198° (из сп.-гексана). Этерификацией XI получен его метиловый эфир, выход 84%, т. пл. 90—91° (из ацетона-гексана). Аналогично II получают диметиловый эфир VI (XII) из 0,16 моля V, 0,08 моля CS_2, 10 *мл* воды и 0,17 моля NaOH, выход 56%, т. пл. 73—74° (из водн. CH_3OH), и из него аналогично III (подкисление 10%-ной H_2SO_4) получают VI, выход 93%, т. пл. 138—139° (из ацетона-хлф.). Р-р 6 ммолей VI и 28 ммолей NaOH в 10 *мл* воды обрабатывают при 20—25° 28 ммолями 0,891 *M* р-ра NaOCl (12 час. при $\sim$20°), фильтрат подкисляют 10%-ной HCl до pH 2 и упаривают в вакууме; выход VIII 80%, т. пл. 185—185,5° (из CH_3OH). Р-р 0,04 моля XII и 0,16 моля NaOH в 70 *мл* воды обрабатывают 0,16 моля H_2O_2 ($\sim$12 час., $\sim$20°), подкисляют HCl до pH 2 и упаривают в вакууме, выход VIII 86%. XII (из 0,8 моля V) нагревают с 8 *г* моногидрата *n*-толуолсульфокислоты (XIII) 30 мин. при 160—175°/15 *мм*; выход VII 46%, т. пл. 166—167° (из воды и водн. ацетона). 2 ммоля VI и 0,3 моля XIII нагревают 10 мин. (160—175°); выход VII 85%, т. пл. 166—167° (из воды). VII при нагревании с р-ром KOH образует VI с выходом 75%. Из VIII кипячением с $(CH_3CO)_2O$ или с конц. HCl получают IX. Выход 76 и 83% соответственно, т. пл. 183—184° (из сп.-бзл.). Сообщ. III см. РЖХим, 1957, 71797. С. Аваева

70968. Иминохлориды N-ацилированных аминокислот и качественное изучение замыкания кольца у хлорангидридов N-ацилированных аминокислот. Ронуин (N-acylated amino acid imino chlorides and a qualitative study of ring closure among N-acylamino acid chlorides. Ronwin Edward), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 9, 1031—1038 (англ.)

Приведены ИК-спектры N-*n*-толуолсульфоаминоацетонитрила (I), N-*n*-нитробензоил-аминоацетонитрила (II) и N-бензоиламиноацетонитрила (III) и продуктов присоединения к ним HCl. Так как при обработке I HCl сохраняется полоса 8,58 μ сульфогруппы, то, следовательно, I не образует цикла. Появляющуюся новую полосу 6,06 μ автор приписывает образованию группы C=NH, считая, что образуется молекула с открытой цепочкой $RNHCH_2CCl{=}NH$ (IV) (R = *n*-$CH_3C_6H_4OSO_2$). Сходная спектральная картина для II и III дает основание считать, что при присоединении к ним HCl также образуется IV (R = *n*-$NO_2C_6H_4CO$ и C_6H_5CO), а не хлоргидрат азлактона. Показано, что обработка N-ациламинокислот PCl_5 приводит главным образом к образованию хлорангидрида, а не азлактона. Полоса карбонильной группы в ИК-спектре смещается у I с 5,78 до 5,53 μ, у N-карбобензокси-DL-валина с 5,80 до 5,63 μ и практически также у N-карбобензокси-DL-лейцина. У N-карбобензоксиглицина соответствующие полосы несколько смещены в сторону более коротких волн. у N-карбобутокси-*n*-метоксифенил-L-аланина — смещение с 5,80 до 5,60 μ, у N-карбоаллилоксиглицина с 5,90 до 5,76 μ, у N-карбоаллилокси-DL-лейцина с 5,81 до 5,59 μ, у III с 5,78 до 5,60 μ. Спектры снимались в $CHCl_3$ и CCl_4 из $CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и $NH_2CH_2CN \cdot H_2SO_4$ (по 0,05 моля) и 0,17 моля $NaHCO_3$ в этилацетате (нагревание 1,5 часа) получают I, выход 19%, т. пл. 136° (из ацетона осажд. гексаном). В суспензию нитрила в $CHCl_3$ пропускают 30 мин. HCl; получены: гиппурилиминохлорид (VI), т. пл. 122°, *n*-нитро-VI, т. пл. 216—218°. Из L-*n*-метоксифенилаланина и эфир. р-ра $ClCOOC_4H_9$ в 2 н. NaOH выделяют V, выход 100%, т. пл. 84° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{25}D$ +30,4° ($c \sim 2$; сп.). Д. Кнорре

70969. О превращении серина в пировиноградную кислоту. Михель, Буссе (Über einen Abbau des Serins zu Brenztraubensäure. Micheel Fritz, Busse Wolfgang), Chem. Ber., 1958, 91, № 5, 985—987 (нем.)

Лактон метилового эфира N-(6-карбокси-2,4-бискарбометоксифенил)-DL-серина (I) при кипячении с 1 н. NaOH (30 мин.) превращается в пировиноградную к-ту, выход 52%, и 1-аминобензолтрикарбоновую-2,4,6 к-ту (выход 93%). 0,6 *г* DL-серина, 1,35 *г* 1-фторбензолтрикарбоновой-2,4,6 к-ты и 1 *г* $NaHCO_3$ кипятят 1 час в 40 *мл* 50%-ного CH_3OH, упаривают в вакууме до 10 *мл*, декантируют и растирают с водой. Выход лактона N-(2,6-дикарбокси-4-карбометоксифенил)-DL-серина (II) 86%, т. пл. 110—140° (из диоксана-бзл.). 1 *г* II действием CH_2N_2 превращают в I, выход 65%, т. пл. 178—181° (из CH_3OH). С. Аваева

70970. Этиловый эфир этилениминкарбоновой-2 кислоты. DL-серин и DL-изосерин из α-хлор-β-аминопропионовой кислоты. Гундерман, Хольтман (Äthylenimin-carbonsäure-(2)-äthylester. DL-Serin und DL-Isoserin aus α-Chlor-β-amino-propionsäure. Gundermann Karl-Dietrich, Holtman Gerhardt), Chem. Ber., 1958, 91, № 1, 160—167 (нем.)

Гидролиз α-хлор-β-аминопропионовой к-ты (I) протекает с промежуточным образованием этиленимин-карбоновой-2 к-ты $\overline{NHCH_2CH}COOH$ (II), при pH 5 получается DL-серин (III). При действии на I $NaHCO_3$ образуется оксазолидон-2-карбоновая-5 к-та и из нее -DL-изосерин (IV). Взаимодействием этилового эфира I с $N(C_2H_4OH)_3$ получают этиловый эфир II. К 11 *г* фталимида (V) и 49 *г* α-хлоракрилонитрила (VI) при кипении прибавляют р-р 0,32 *г* Na в 23 *мл* абс. CH_3OH (30 мин.), нагревают 2 часа при $\sim$100°, отгоняют избыток VI, растворяют остаток в $CHCl_3$ и экстрагируют 0,2 н. NaOH. Из р-ра в $CHCl_3$ выделяют α-хлор-β-фталимидопропионитрил (VII), выход 70—75%, т. пл. 143° (из CH_3OH). При кипячении VII с триэтиламином в C_6H_6 (70 час.) получают β-фталимидоакрилонитрил, выход 63%, т. пл. 163—164° (из хлф.). Аналогично получению VII из 28 *г* V, 44 *г* VI в 100 *мл* C_6H_6 и р-ра 1,2 *г* Na в 88 *мл* абс. CH_3OH получают α-хлор-β-(2-карбометоксибензоиламино)-пропионитрил (VIII), выход 77%, т. пл. 97—98° (из сп.). 60 *г* VIII кипятят 5 час. с 800 *мл* 20%-ной HCl, фильтрат выпаривают в вакууме и высушенный остаток экстрагируют изопропанолом; выход хлоргидрата I $\sim$90%, т. пл. 135° (из изопропанола-эф.), *Rf* 0,63 (пиридин-вода, 65 : 35); нингидринная р-ция серо-коричневая. Действием 2 н. LiOH получают I, выход 90%, т. пл. 167—168° (разл.). Этерификацией получены хлоргидраты метилового эфира I, выход 88%, т. пл. 93—94° (из абс. эф.), и этилового эфира I, выход 80—90%, т. пл. 120—121°. 16 *г* хлоргидрата I в 250 *мл* воды нейтрализуют 0,5 н. NaOH и прибавляют при нагревании 0,5 н. NaOH, поддерживая pH 5, нагревают 2 часа, подкисляют HCl и выпаривают в вакууме. Из остатка абс. спиртом извлекают хлоргидрат III, который очищают на катионите (леватит S-100), выход III 62—67%. При обработке I 0,3 н. $NaHCO_3$, подкислением HCl до pH 5—6 и обработкой тем же катионитом выделяют оксазолидон-2-карбоновую-5 к-ту (IX), выход 70—80%, т. пл. 170—171° (разл.; из воды); промывкой катионита 1 н. NH_4OH выделяют IV, выход 25%. IX кипятят 14 час. с 20%-ной HCl и получают хлоргидрат IV, который действием 1 экв. конц. р-ра LiOH переводят в IV, выход $\sim$100%. 0,05 моля хлоргидрата этилового эфира I и 0,15 моля $N(C_2H_4OH)_3$ нагревают в вакууме при 120°, медленно отгоняя этиловый эфир II, выход 20%, т. кип. 53—55°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4368; при действии эфирного р-ра HCl II превращается в смесь хлоргидратов этиловых эфиров I (77%) и α-амино-β-хлорпропионовой к-ты. Приведены R_f и ИК-спектры III и IV. С. Аваева

70971. **Новый синтез треонина. Сато, Окава, Акабори** (A new synthesis of threonine. Sato Mikio, Okawa Kenji, Akabori Shiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 9, 937—938 (англ.)

Конденсацией глицината меди (I) с ацетальдегидом (II) получена с высоким выходом смесь треонина (III) и аллотреонина (IV). Предложен следующий

А R=H; Б R=CH(OH)CH₃; В

механизм р-ции: $А \leftrightarrows Б \rightleftarrows В \rightarrow$ III + IV. I получают нагреванием водн. р-ра глицина с основной углекислой медью или добавлением 1 моля $CuSO_4$ к насыщ. р-ру Na-соли глицина. Треонинат меди получают следующим способом: 115 *г* I, 30 *г* безводн. Na_2CO_3 370 *мл* воды и 160 *мл* II при перемешивании кипятят 1 час при 37°. Избыток II отгоняют, добавляют 1 *л* воды и 700 *мл* конц. р-ра NH_4OH и фильтрат пропускают через дауэкс 50 × 12 (Н-форма), обработанный предварительно 5 н. р-ром NH_4OH. Вытекающий р-р концентрируют в вакууме, до начала кристаллизации и прибавляют 4 объема CH_3OH. Выход III + IV 64% (III : IV = 1,8). 115 *г* I, 29 *г* K_2CO_3, 230 *мл* воды и 116 *мл* II нагревают 2 часа при 70°, подкисляют HCl, пропускают H_2S. Фильтрат обрабатывают 400 *г* дауэкс 50 (Н-форма), фильтруют, упаривают, растворяют в абс. спирте и осаждают добавлением анилина смесь III и IV, выход 27% (III : IV = 2,4). Из маточного р-ра получено 4% III + IV (III : IV = 9). С. Аваева

70972. **Улучшенный метод получения промежуточных соединений для синтеза производных α-аминомасляной кислоты, имеющих функциональные γ-заместители. Кноблер, Франкель** (Improved preparation of intermediates for the syntheses of α-aminobutyric acid derivatives having functional γ-substituents. Knobler Y., Frankel Max), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1629—1631 (англ.)

Для приготовления α-аминокислот с функциональными γ-заместителями разработан путь синтеза галоидных γ-производных α-аминомасляной к-ты. Из α-бром-γ-бутиролактона (I) обработкой NH_3 с последующим омылением, бензоилированием и дегидратацией получен α-бензамидо-γ-бутиролактон (II), а обработкой последнего HBr или HCl в абс. спирте получены этиловые эфиры α-бензамидо-γ-броммасляной (III) или -йодмасляной к-т (IV). Синтез проводится без выделения промежуточных продуктов. 82,5 *г* I растворяют при 0° в 350 *мл* 25%-ного NH_3; через 6 дней (~20°) добавляют 1,5 *л* 1 н. NaOH и удаляют NH_3 нагреванием. Прибавляют одновременно 210 *г* C_6H_5COCl и 1 *л* 4 н. NaOH (~3 часа при 0°), перемешивают 1 час при 0° и 2 часа при ~ 20°; к фильтрату добавляют 500 *мл* воды, 700 *мл* 18%-ной HCl и нагревают 45 мин. (80—90°), выход II 60%, т. пл. 141—142° (из воды). 10,2 *г* II в 300 *мл* абс. спирта обрабатывают ~3 часа сухой HBr при 40—45°, выдерживают 24 часа при 20° (без влаги), разбавляют спиртом и добавляют воду до помутнения, выход III 80%, т. пл. 83—84° (из сп.); аналогично получен IV, выход 75%, т. пл. 94—95° (из сп.). Кипячением 10,25 *г* II со 120 *мл* 15%-ной HBr 2 часа получено 93% бромгидрата α-амино-γ-бутиролактона (V), т. пл. 225° (разл.), и аналогично получен хлоргидрат (VI), выход 96%, т. пл. 203° (разл.). 216 *г* I выдерживают 4—5 дней со 100 *мл* 25%-ного NH_3, нагревают 2 часа с 375 *мл* 1 н. NaOH, добавляют 100 *мл* воды и за 2 часа (0°) добавляют 35 *мл* 4 н. NaOH и 25 *г* $C_6H_5CH_2COOCl$, перемешивают 30 мин. при 0° и 2 часа при ~ 20°, извлекают эфиром и подкисляют 18%-ной HCl; выход α-карбобензоксиамино-γ-бутиролактона (VII) 30%, т. пл. 105—108° (из воды); он же получен взаимодействием 36,4 *г* V в 750 *мл* воды и 80 *мл* пиридина с 39 *г* $C_6H_5CH_2COOCl$ (при 0° 3 часа и ~20° 2 часа), выход 63%, т. пл. 110—112° (из эф.-петр. эф.). Суспензию 4,7 *г* VII в 100 *мл* абс. спирта гидрируют над $PdCl_2$/C (1 *г*; 1 : 3) при 30—35°/2 *ат*, фильтруют, концентрируют, отфильтровывают VI, фильтрат кипятят 24 часа со 150 *мл* абс. спирта и упаривают в вакууме; выход 2,5-ди-(2-оксиэтил)-3,6-дикетопиперазина 45%, т. пл. 186°. При 4—5-часовом барботаже сухого HCl в суспензию 4,7 *г* VII в 150 *мл* сухого CH_3OH при 50—55° получен хлоргидрат метилового эфира α-амино-γ-хлормасляной к-ты, выход 32%, т. пл. 120°; аналогично в C_2H_5OH получен этиловый эфир, выход 22,3%. Эта р-ция не идет без нагревания, а при кипячении образуется VI. Л. Шахновский

70973. **Синтез DL-каналина и некоторых его производных. Кноблер, Франкель** (Synthesis of DL-canaline and some of its derivatives. Knobler Y., Frankel Max), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1632—1635 (англ.)

Описан синтез DL-каналина (I) из этилового эфира DL-α-бензамино-γ-броммасляной к-ты (II) конденсацией с бензгидроксамовой к-той (III) и последующим гидролизом полученного этилового эфира DL-α-бензамино-γ-бензаминооксимасляной к-ты (IV). К 70 *мл* абс. спирта и 1,65 *г* Na добавляют р-р 9,9 *г* III в 70 *мл* спирта и 12,56 *г* II в 70 *мл* спирта, перемешивают 10—12 час. при 55—65°, после охлаждения и фильтрации осаждают водой IV, выход 55—60% (из йодпроизводного 40—45%), т. пл. 122—124°. Кипячением 11,1 *г* IV с 250 *мл* 0,5%-ного NaOH 2 часа получена DL-α-бензамино-γ-бензаминооксимасляная к-та, выход 90—95%, т. пл. 158—160° (из сп. с эф. и избытком петр. эф.). 11,1 *г* IV кипятят 4 часа с 12%-ной HCl (400 *мл*) и выделяют после соответствующей очистки р-ра I добавлением триэтиламина, выход 85%, т. пл. 190—195°. Гидролиз с 10%-ной H_2SO_4 дает трудно очищающийся I; дипикрат I, т. пл. 190° (из воды). К 50 *мл* абс. спирта и 1,5 *г* Na прибавляют 8,9 *г* III и 10,3 *г* 5,2'-бромэтилгидантоина в 75 *мл* спирта, нагревают 10—12 час. при 55—60°, сгущают в вакууме, разбавляют водой и экстрагируют этилацетатом, выход 5,2'-бензаминооксиэтилгидантоина 50%. К р-ру 4 *г* I в 200 *мл* воды и 40 *мл* пиридина постепенно добавляют 12 *г* $C_6H_5CH_2OCOCl$ (0°), перемешивают 1 час при 0° и 1 час при 20° и экстрагируют эфиром, выход DL-α-γ-ди (-карбобензоксиамино)-оксимасляной к-ты (V), 66% (из эфира высаживают петр. эф.); 4 *г* последней нагревают 30 мин. до 40° с 15 *г* $SOCl_2$, добавляют петр. эфир и нагревают при 40—50° до исчезновения мути, петр. эфир обменивают на свежую порцию и кипятят 30 мин. при 50—55°, декантируют, остаток отгоняют в вакууме, образовавшийся вязкий остаток растворяют в сухом этилацетате, осаждают петр. эфиром, затем нагревают в вакууме при 60—70° 2 часа и при 80—90° 3 часа, экстрагируют спиртом и концентрируют, вероятно, получен лактам — 2-карбобензокси-4-карбобензоксиамино-3-кетоизооксазин, выход 34%. К 5 *г* I в 150 *мл* воды и 30 *мл* пиридина добавляют 6,4 *г* $C_6H_6CH_2OCOCl$ р-цию ведут аналогично V, экстрагируют этилацетатом и смесью эфира с небольшим кол-вом спирта; из водн. р-ра выпадает DL-α-амино-γ-карбобензоксиаминооксимасляная к-та (VI), выход 65%, т. пл. 208—210° (из воды). В смесь 5,4 *г* VI и 75 *мл* сухого диоксана барботируют $COCl_2$ при 40—45° и еще 20—25 мин. после полного растворения VI, р-ритель отгоняют при 50—55°, остаток растворяют в этилацетате и осаждают петр. эфиром, выход ангидрида DL-γ-карбобензоксиаминоокси-α-карбоксиаминомасляной к-ты (VII) 68%. 2,7 *г* VII нагревают при 60—90° 3 часа в вакууме, получен полимер $(C_{12}H_{14}O_{42})_n$, выход 72%, размягчается > 200° и разлагается > 250°, растворяется в избытке $HCON(CH_3)_2$. Л. Шахновский

70974. Видоизмененный метод синтеза DL-орнитина. **Ковач, Винце** (Modified synthesis of DL-ornithine. Kovács Ö., Vincze I.), Acta phys. et chem. Szeged, 1957, 3, № 1—4, 122—124 (англ.)

Предложен более экономичный путь синтеза DL-орнитина (I), исходя из диметилового эфира малоновой к-ты, полученного из диэтилового эфира малоновой к-ты (Reimer M., Downes H. R., J. Amer. Chem. Soc., 1921, 43, 945) с выходом 89%, который последовательно превращают в диметиловый эфир изонитрозомалоновой к-ты (II), выход 96% (см. **РЖХим, 1955, 49059),** затем в диметиловый эфир ацетаминомалоновой к-ты, выход 67%, далее в диметиловый эфир β-цианоэтилацетаминомалоновой к-ты (III) и через β-карбометокси-β-ацетамино-α-пиперидон (IV) в **I.** К 0,14 *г* Na в 68 *мл* CH_3OH добавляют 30 *г* II и при —5—0° за 30 мин. 9,65 *г* акрилонитрила перемешивают еще 1 час при 20°. Выход III 86,5%, т. пл. 124—125°. Восстановлением 30 *г* III в 300 *мл* CH_3OH над 7 *г* скелетного Ni при 65—75° и 50 *ат* получают **IV,** выход 90%, т. пл. 185—187° (из CH_3OH). Кипячением 5,86 *г* **IV** с 25 *мл* конц. HCl 4 часа получают монохлоргидрат **I,** выход 95%. Л. Ш.

70975. Синтез 1-алкилтриптофанов. **Лит** (Synthesis of 1-alkyltryptophans. Leete Edward), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 631—632 (англ.)

Новым методом получены 1-метилтриптофан (I) и 1-этилтриптофан (II). 0,05 моля этилового эфира α-ацетиламино-α-карбэтокси-β-(3-индол)-пропионовой к-ты (III) кипятят 5 час. в 200 *мл* сухого ксилола с 0,06 моля метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты и 0,11 моля безводн. K_2CO_3. Фильтрат упаривают и остаток растирают с эфиром; выход этилового эфира α-ацетиламино-α-карбэтокси-β-(3-N-метилиндол) - пропионовой к-ты (IV) 70%, т. пл. 125—126° (из сп.). Аналогично при действии этилового эфира *n*-толуолсульфокислоты на III получен этиловый эфир α-ацетиламино-α-карбэтокси-β-(3-N-этилиндол)-пропионовой к-ты, выход 54%, т. пл. 115—116° (из сп.). 0,05 моля **IV** кипятят 4 часа со 100 *мл* 10%-ного NaOH. Подкислением HCl выделяют α-ацетиламино-α-карбокси-β(3-метилиндол)-пропионовую к-ту (V), выход 93%, т. пл. 147—148° (из 50%-ного сп.). Аналогично получена α-ацетиламино-α-карбокси-β-(3-N-этилиндол)-пропионовая к-та, выход 85%, т. пл. 128—129° (из сп.). 7,6 *г* **V** нагревают в токе N_2 15 мин. при 180—190°; выход 1-метил-N-ацетилтриптофана (VI) 86%, т. пл. 169,5—170,5° (из сп.). Аналогично получен 1-этил-N-ацетилтриптофан, выход 82%, т. пл. 185—187° (из сп.). 3 *г* **VI** кипятят 2 часа с 20 *мл* 2 н. HCl и упаривают в вакууме. Из водн. р-ра остатка прибавлением CH_3COONa выделяют **I,** выход 72%, т. пл. 250—251° (из водн. сп.); пикрат·H_2O, т. пл. 142—143° (разл.; из воды); хлоргидрат, т пл. 235—236° (разл.; из сп.). Аналогично получают **II** (осаждают при pH 6), т. пл. 234—235° (разл.); пикрат (моногидрат), т. пл. 127—129° (разл. из воды). Строение **I** и **II** доказано декарбоксилированием (при нагревании в расплавленном флуорене при 240—270°) соответственно до 1-метил-триптамина (выход 64%) и 1-этилтриптамина, выход 53%, т. пл. 182,5—183°; хлоргидрат, т. пл. 193,5—194°; фталимид, т. пл. 150—151° *Rf* **I** и **II** в *н*-C_4H_9OH-CH_3COOH-H_2O (400 : 100 : 250) 0,71 и 0,79 соответственно. А. Аваева

70976. Новый метод синтеза пептидов с помощью симметричных ангидридов N-замещенных аминокислот. **Соколовская, Купрышевский, Ташнер** (New method of synthesis of peptides via N-protected symmetrical anhydrides of aminoacids. Sokolowska T., Kupryszewski G., Taschner E.), Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. chim. géol. et géogr., 1958, 6, № 2, 89—91, VII (англ., рез. русск.)

Предложен новый метод синтеза, заключающийся во взаимодействии N-замещ. аминокислот в присутствии $C_6H_5SO_2Cl$ с пиридиновым р-ром эфира аминокислоты. К р-ру 1 ммоля N-замещ. аминокислоты и 1 ммолю эфира аминокислоты или его хлоргидрата в пиридине (1—3 ммоля) прибавляют 1 ммоль $C_6H_5SO_2Cl$ и через 1—20 час. водой осаждают эфир дипептида. Р-ция не сопровождается рацемизацией. Получены метиловые эфиры (перечисляются пептид, выход в %, т. пл. в °C): фталилглицилглицина, 79, 202; фталил-DL-фенилаланилглицина, 90, 135—136; фталилглицил-DL-фенилаланина, 86, 125; тозилглицилглицина, 58, 245—250; дитозил-L-тирозилглицина 95, 75—76, $[\alpha]^{20}D$ +21 (*c* 3; CH_3OH). Гиппуровая к-та и N-карбобензоксиаминокислоты положительных результатов не дают. По мнению авторов, синтез пептидов протекает через образование симметричных ангидридов, что подтверждается выделением ангидрида фталилглицина с выходом 75%. С. Аваева

70977. Новый синтез цистеинильных пептидов. **Шихан, Ян** (A new synthesis of cysteinyl peptides. Sheehan John C., Yang Ding-Djung H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 5, 1158—1164 (англ.)

Разработан метод синтеза пептидов цистеина (I), при котором L-I переводится в L-4-карбокси-2,2-диметилтиазолидин $(CH_3)_2CSCH_2CH(COOH)NH$ (II). Для образования пептидной цепи по аминогруппе II ацилируется производными соответствующих аминокислот. Для образования цепи по карбоксильной группе II превращают в N-формильное производное $(CH_3)_2CSCH_2CH(COOH)NCHO$ (III), которое обычными методами конденсируют с аминокислотами. Полученные в обоих случаях тиазолидиновые производные кислым гидролизом или обработкой $HgCl_2$ легко превращаются в пептиды I (см. также РЖХим, 1957, 74583). Таким образом синтезированы анилид **I,** L-цистеинилглицин (IV), L-глутамил-L-цистеин (V) и их производные. Суспензию 20 *г* моногидрата хлоргидрата L-**I** в 4,5 *л* безводн. ацетона кипятят 6 час. и упаривают до 200 *мл*. Выход **II** 82%, т. пл. 163—165°. **II** получен аналогично из L-**I** в кипящем ацетоне, выход 88%, т. пл. 134,5—135°. К 0,01 моля хлоргидрата **II** и 0,1 моля HCOONa в 168 *мл* 98%-ной HCOOH прибавляют при 0—5° при перемешивании за 1 час 56 *мл* $(CH_3CO)_2O$, перемешивают 6 час. при т-ре 20° и прибавляют 56 *мл* ледяной воды. Выход **III** 92%, т. пл. 221—222,5° (из водн. CH_3OH, 1 : 3), $[\alpha]^{28}D$ —166,6° (43,2 *мг* в 2 *мл* 98%-ной HCOOH). К 5 ммолям **III** и 5 ммолям $N(C_2H_5)_3$ в 10 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют при т-ре —5° 5 ммолей $ClCOOC_2H_5$ в 5 *мл* CH_2Cl_2, перемешивают 15 мин., прибавляют при т-ре —5° 5 ммолей анилина в 5 *мл* CH_2Cl_2 и перемешивают 25 мин. при т-ре —5° и 2 часа при т-ре ∼ 20°. Смесь разбавляют 80 *мл* CH_2Cl_2, промывают 5%-ной HCl, 5%-ным $NaHCO_3$ и водой и упаривают. Выход анилида **III** 90%, т. пл. 191,5—192,5° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{28}D$ —205° (16,5 *мг* в 1,5 *мл* лед. CH_3COOH). 2 ммоля анилида **III** растворяют при нагревании в 2,4 *мл* 5%-ного р-ра HCl в CH_3OH и 2 *мл* CH_3OH и через 3 дня (∼20°) упаривают в вакууме, выход хлоргидрата анилида **I** 100% (неочищ.); ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ переведен в анилид N,S-диацетилцистеина, выход 68%, т. пл. 174—175° (из воды). Сходным образом из 5 ммолей **III**, $ClCOOC_2H_5$ и хлоргидрата метилового эфира глицина (**VI**) и $N(C_2H_5)_3$ получают метиловый эфир L-N-(3-формил-2,2-диметилтиазолидин -4- карбокси)- глицина (**VII**), выход 89%, т. пл. 108—109,5° (из CCl_4-петр. эф.), $[\alpha]^{28}D$ —155,0° (50 *мг* в 1,4 *мл* CH_3OH). При р-ции 3,4 ммоля **VI,** 4,2 ммоля мето-*n*-толуолсульфоната 1-циклогексил-3-(2-морфолинил-(4)-этил)- карбодиимида

да и 3,4 ммоля **III** ($\sim$12 час., при 20°) получают **VII** с выходом 63%. 1,92 ммоля **VII** обрабатывают в 2 *мл* 1 н. р-ра HCl в CH_3OH и 2 *мл* CH_3OH 60 час. ($\sim$20°) и упаривают в вакууме. Выход хлоргидрата метилового эфира **IV** 98% (осажден абс. эф. из р-ра в CH_3OH). Ацетилированием последнего $(CH_3CO)_2O$ в р-ре $NaHCO_3$ получен метиловый эфир S,N-диацетил-L-цистеинилглицина, выход 72%, т. пл. 142—143,5° (из бзл.-CCl_4), $[\alpha]^{28}D$ +42,6° (27,2 *мг* в 1,5 *мл* воды). 8 ммолей **VII** в 21 *мл* диоксана обрабатывают 50 мин. 8 *мл* 1 н. NaOH, прибавляют 0,6 *мл* 1 н. NaOH и через 15 мин. подкисляют 1 н. HCl. Р-р упаривают в вакууме, остаток растирают с этилацетатом и водой, выход L-N-(3-формил-2,2-диметилтиазолидин -4- карбоксил)-глицина (**VIII**) 87%, т. пл. 152—153,5° (из CH_3OH-CCl_4), $[\alpha]^{25}D$ —169° (28,3 *мг* в 1,4 *мл* воды). Р-р 18 ммолей **VII** в 30 *мл* ацетона и 17,1 *мл* 1,2 н. HCl в CH_3OH нагревают 2 часа, упаривают в вакууме и остаток обрабатывают 400 *мл* безводн. ацетона (14 час., $\sim$ 20° и 2 часа нагревания), упаривают в вакууме, переосаждают эфиром из р-ра в CH_3OH, выход хлоргидрата метилового эфира L-N-(2,2-диметилтиазолидин-4-карбоксил)-глицина 70%, т. пл. 118—119° (разл.; из CH_3OH-эф., 1 : 4), $[\alpha]^{26}D$ —95,3° (33 *мг* в 1,5 *мл* $CHCl_3$). 13 ммолей **VIII** кипятят с 14 *мл* 1 н. HCl и 50 *мл* 50%-ного диоксана 2 часа (N_2), нейтрализуют 1 н. LiOH, лиофилизируют и осадок промывают этилацетатом и спиртом. Выход моногидрата **IV** 55%, т. пл. 184—185° (из 50%-ного водн. CH_3OH), $[\alpha]^{28}D$ +46,1° (38,2 *мг* в 1,3 *мл* воды). **IV** легко циклизуется в ангидро-*бис*-глицилцистин $(NHCOCH_2NHCOCHCH_2S)_2$ (**IX**). **IX** образуется вместо **IV** при кипячении **VII** с метанольным р-ром HCl (выход **IX** 78%, т. пл. 266—267°) или при кипячении **VII** с 1 н. HCl и диоксаном (выход 32%). 16 ммолей ангидрида фталилглутаминовой к-ты растворяют при нагревании в 35 *мл* лед. CH_3COOH, содержащих 16 ммолей **II**. Через 4 часа ($\sim$20°) смесь лиофилизируют, остаток растворяют в 200 *мл* этилацетата, промывают 5%-ной HCl и экстрагируют 5%-ным $NaHCO_3$. Экстракты промывают этилкарбонатом, подкисляют до pH 3. Экстракцией этилацетатом, упариванием и лиофилизацией осадка из р-ра в диоксане получают L-4-карбокси-2,2-диметил-3-(γ-фталил-L-глутамил)-тиазолидин (**X**), выход 95% (неочищ.). 15 ммолей **X** и 30 ммолей $NaHCO_3$ в 22 *мл* воды обрабатывают 16,5 моля $N_2H_4 \cdot H_2O$, через 2 дня смесь лиофилизируют и остаток обрабатывают 52 *мл* 1 н. HCl. Через 6 час. (0—5°) фильтрат лиофилизируют, остаток растирают в абс. CH_3OH и р-р упаривают. Полученный хлоргидрат растворяют в 10 *мл* воды и осаждают пиридином при pH 3,1 (0—5°), выход моногидрата L-4-карбокси-3-γ-L-глутамил-2,2-диметилтиазолидина (**XI**) 45%, т. пл. 151—153° (из водн. сп.), $[\alpha]^{30}D$ —57,6° (34,5 *мг* в 1,6 *мл* воды). 2,36 ммоля **XI** в 30 *мл* воды обрабатывают 5,2 ммоля $HgCl_2$ в 20 *мл* воды. Через 2 дня ($\sim$20°) осадок суспендируют в 20 *мл* воды, не содержащей O_2, и пропускают H_2S. Фильтрат подкисляют 0,5 *мл* 1 н. HCl, фильтруют, удаляют H_2S с током N_2 и р-р лиофилизируют. Остаток промывают этилацетатом и переосаждают эфиром из р-ра в CH_3OH, выход хлоргидрата **V** 30% (неочищ.), т. пл. 173—174° (из лед. CH_3COOH и CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{28}D$ +2,5° (*c* 2,5; вода). 1,44 ммоля хлоргидрата **V** в 15 *мл* 0,5 н. H_2SO_4 обрабатывают при 45° суспензией свежеприготовленной Cu_2O. Образовавшийся осадок суспендируют в 15 *мл* воды, свободной от O_2, и обрабатывают H_2S. Лиофилизацией фильтрата получают **V**, выход 72 *мг*, т. пл. 164—166° (из сп.), $[\alpha]^{28}D$ +12,4° (20,2 *мг* в 1,2 *мл* воды). При обработке **XI** $HgCl_2$ при 60—70° (15 мин.) происходит расщепление **XI** с образованием Hg-производного **I**, которое разлагают H_2S до хлоргидрата **I**, выход 40%. Р-р 0,069 моля хлоргидрата **II** в 300 *мл* абс. CH_3OH насыщают сухим HCl и через 8 час. при т-ре 20° и 14 час. при 0—5° упаривают в вакууме. Экстракцией остатка ацетоном выделяют хлоргидрат L-4-карбометокси-2,2-диметилтиазолидина (**XII**), выход 60%, т. пл. 159—159,5° (из ацетона с CH_3OH). К р-ру фталилглицина и $N(C_2H_5)_3$ в 10 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют при т-ре —8° $ClCOOC_2H_5$ и затем р-р **XII** и $N(C_2H_5)_3$ в 50 *мл* CH_2Cl_2 (по 0,012 моля каждого), перемешивают 20 мин. при т-ре —8° и 4 часа при т-ре $\sim$ 20°, прибавляют 100 *мл* $CHCl_3$, промывают, как обычно, и упаривают в вакууме. Выход L-4-карбометокси-2,2-диметил-3- (фталилглицин)- тиазолидина 41%, т. пл. 227—228° (разл.; из CH_3OH и хлф.), $[\alpha]^{30}D$ +11,4° (7,9 *мг* в 1,8 *мл* $CH_2OH + CHCl_3$, 1 : 1). К р-ру фталил-L-фенилаланина и $N(C_2H_5)_3$ в 9 *мл* CH_2Cl_2 и 9 *мл* диоксана прибавляют при т-ре —8° $ClCOOC_2H_5$ (6,7 ммоля каждого), перемешивают 12 мин. при т-ре —8° и прибавляют 6,7 ммоля **II** в 50 *мл* диоксана. Смесь перемешивают 20 мин. при т-ре —8° и 6 час. при т-ре $\sim$ 20°, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 150 *мл* $CHCl_3$ и экстрагируют 5%-ным $NaHCO_3$. Из водн. р-ра при pH 3 экстракцией этилацетатом выделяют L-4-карбокси-2,2-диметил-3-(фталил-L-фенилаланил)-тиазолидин. Выход 24%, т. пл. 196—197°, $[\alpha]^{30}D$ —280° (26 *мг* в 1,3 *мл* CH_3OH). С. А.

70978. Подход к синтезу полициклических пептидов. Ринч (An approach to the synthesis of polysyclic peptides. Wrinch Dorothy), Nature, 1957, 180, № 4584, 502—503 (англ.)

В свете гипотезы автора о полициклич. строении белка рассмотрены литературные данные по синтезу полипептидов и алкалоидов. С. Аваева

70979. Изучение полипептидов. X. Синтез пентапептида с последовательностью аминокислот в кортикотропине и в меланоцине — стимулирующем гормоне. Гофман, Вулнер, Шпюлер, Шварц (Studies on polypeptides. X. The synthesis of a pentapeptide corresponding to an amino acid sequence present in corticotropin and in the melanocyte stimulating hormones. Hofmann Klaus, Woolner Miriam E., Spühler Gertrude, Schwartz Eleanore T.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 6, 1486—1489 (англ.)

Синтезирован пентапептид — гистидилфенилаланиларгинилтриптофилглицин-(L,L,L,L) (**I**). 0,413 *г* хлоргидрата метилового эфира глицина в 5 *мл* CH_3OH обрабатывают 5,92 *мл* 0,5 н. CH_3ONa, упаривают, добавляют 10 *мл* диоксана, 1 *г* карбобензокси(кбз)-триптофана в 5 *мл* диоксана и 0,618 *г* дициклогексилкарбодиимида (**II**), через 6 час. (20°) фильтрат сгущают ($\sim$ 40°) и растворяют в этилацетате, выход метилового эфира кбз-L-триптофилглицина 59%, т. пл. 158—159°, $[\alpha]D$ —11,0 (*c* 2,0; лед. CH_3COOH), его омыляют 1 н. NaOH (1 час, 20°), выход кбз-L-триптофилглицина 82%, из которого гидрированием над Pd в CH_3OH + + 10% CH_3COOH получен L-триптофилглицин (**III**), выход 79%. 3 *г* **III** в 60 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ насыщают HCl (газ) (<0°), обезвоживают C_6H_6 (3 × 20 *мл*) под вакуумом, упаривают при 1 *мм* и растирают с эфиром; выход хлоргидрата бензилового эфира L-триптофилглицина (**IV**) 72%, т. пл. 172—174° (из абс. сп.-эф.), $[\alpha]^{25}D$ +27° (*c* 1,2; абс. сп.). 2,52 *г* **IV** в 10 *мл* сухого CH_3OH и 0,9 *мл* $(C_2H_5)_3N$ упаривают досуха при 30°, к р-ру остатка в 20 *мл* N,N-диметилформамида (**V**) добавляют р-р 4,14 *г* кбз-L-гистидил-L-фенилаланилнитро-L-аргинина в 30 *мл* **V** и 1,61 *г* **II**, через 16 час. (20°) добавляют несколько капель лед. CH_3COOH, фильтрат упаривают при 1 *мм*, остаток растворяют в этилацетате с конц. $NaHCO_3$, промывают водой, 5%-ной CH_3COOH, HCl, $NaHCO_3$ и упаривают. Остаток растворяют в абс. спирте и осаждают эфиром технич. бензиловый эфир кбз-гистидилфенилаланилнитро-

аргинилтриптофилглицина (VI), выход 86%, $[\alpha]^{28}D$ —23,2° (*c* 1; V); 4,9 *г* VI растворяют в 40 *мл* абс. спирта при 50°, выдерживают неделю, получена чистая L-форма VI, выход 19%, т. пл. 183—185° (из абс. сп.), $[\alpha]^{27}D$ —29° (*c* 0,89; V). 500 *мг* технич. VI гидрируют в 20 *мл* 90%-ной CH_3COOH над Pd 8 час., упаривают, растворяют в воде и лиофилизируют над KOH. Выход технич. дигидрата моноацетата I 90%; аналогично с выходом 94% получена чистая L-форма, $[\alpha]^{27}D$ —10,0° (*c* 0,85; 1 н. HCl). Приведен R_f. Чистота полученного соединения установлена ферментативным гидролизом. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 32632. Л. Шахновский

70980. **Применение синтеза Арндта — Эйстерта для получения полипептидов β-аминокислот. Флеш, Марковац-Пргич** (Application of the Arndt—Eistert synthesis to the preparation of polypeptides of β-amino acids. Fleš D., Markovac-Prpić A.), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 2, 79—85 (англ.)

Перегруппировкой диазометилфталимидокетонов в присутствии эфиров аминокислот получен ряд полипептидов α- и β-аминокислот: β-аланил-L-метионин (I), L-β-аминобутурил-β-аланил-L-метионин (II), L-β-аминобутурилглицин (III), L-β-аминобутурил-L-метионин (IV), L-β-аминобутурил-L-аланин (V), β-аланилглицин (VI) и их производные. L-метионин со спиртом, насыщенным HCl (2 дня, ~ 20°), превращают в хлоргидрат этилового эфира L-метионина (ХГ VII), выход 72%, т. пл. 81—82° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{21}D$ +18,7° (*c* 2,245; сп.). К 2,62 ммоля диазометил-N-фталиламинометилкетона, 3,28 ммоля VII (выделен из р-ра ХГ VII в $CHCl_3$ добавлением NH_4OH) и 4 *мл* диоксана при 65° постепенно добавляют свежеприготовленную Ag_2O. Через 10 мин. фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в этилацетате, промывают 10%-ной HCl, р-ром $NaHCO_3$ и упаривают в вакууме. Выход этилового эфира N-фталил-β-аланил-L-метионина (VIII) 45,5%, т. пл. 144—145° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ +13,7° (*c* 2,479; диоксан). 15,8 ммоля VIII кипятят 2 часа с 80 *мл* ацетона, 45 *мл* воды и 20 *мл* конц. HCl, ацетон упаривают и остаток переосаждают HCl из р-ра в $NaHCO_3$. Выход N-фталил-β-аланил-L-метионина (IX) 31,2%, т. пл. 155—155,5° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ +21,2 (*c* 1,88; диоксан). 3,67 ммоля IX кипятят 2 часа с 5 *мл* спирта и 5 *мл* 1 *M* р-ра $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте; р-р упаривают в вакууме, нагревают 10 мин. при 50° с 20 *мл* 5%-ной HCl, фильтруют, упаривают и р-р остатка в 150 *мл* воды пропускают через амберлит JR-4B. Выход I 73,2%, т. пл. 234° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{20}D$ —26,3° (*c* 2,34; 1 н. HCl). 8,1 ммоля I, аналогично L-метионину превращают в ХГ этилового эфира I, выход 2,3 *г*, т. пл. 103—104° (из сп.-эф., 1 : 2), $[\alpha]^{20}D$ —17,1° (*c* 0,94; сп.). Аналогично I из этилового эфира I и L-1-диазо-3-фталимидобутанона-2 (X) при 80—90° получают этиловый эфир N-фталил-L-β-аминобутурил-β-аланил-L-метионина, выход 7%, т. пл. 154—155° (из сп.), $[\alpha]^{21}D$ +21,6° (*c* 1,105; диоксан), и из него N-фталил-L-β-аминобутурил-β-аланил-L-метионин, выход 55,5% (неочищ.), т. пл. 108—110° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ +24,4° (*c* 1,00; вода), и затем II, выход 18,6%, т. пл. 227—229°, $[\alpha]^{20}D$ +4,02 ± 1,3 (*c* 1,12; 10%-ная HCl). 14,4 ммоля X вводят в р-цию с 30 ммолями метилового эфира глицина в 12 *мл* диоксана при 60°. Полученные 3 *г* масла в 10 *мл* C_6H_6 хроматографируют на Al_2O_3. Выход метилового эфира N-фталил-L-β-аминобутурилглицина 19,5%, т. пл. 104—105° (из бзл.-петр. эф., 2 : 1), $[\alpha]^{20}D$ +28,1° (*c* 1,67; этилацетат). Из последнего аналогично описанному для I получают N-фталил-L-β-аминобутурилглицин, выход 88,5%, т. пл. 207—208° (из этилацетата), $[\alpha]^{21}D$ +46,5° (*c* 1,55; CH_3OH), и затем III, выход 81,5%, т. пл. 236—237° (из 90%-ного сп.), $[\alpha]^{21}D$ +12,4° (*c* 3,21; вода). Аналогично I из X и VII (при 95—100°) получают 2,4 *г* масла, $[\alpha]^{22}D$ +19,5° (*c* 6,34; этилацетат), которое кипятят с 27,5 *мл* ацетона, 6,25 *мл* конц. HCl и 13,2 *мл* воды; ацетон упаривают, а оставшееся масло (1,4 *г*), $[\alpha]^{22}D$ +20,2° (*c* 1,93; CH_3OH), обрабатывают 7 *мл* 1 *M* р-ра $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте и 7 *мл* спирта, упаривают, обрабатывают HCl и ХГ пропускают через амберлит IR-4B. Выход IV 13%, т. пл. 250° (из 20%-ного сп.), $[\alpha]^{20}D$ —16,8° (*c* 1,54; 1 н. HCl). Из 6,1 ммоля X, 12,7 ммоля этилового эфира L-аланина в 6 *мл* диоксана при 70° аналогично получают этиловый эфир N-фталил-L-β-аминобутурил-L-аланина, выход 48%, т. пл. 128—129° (из бзл.-петр. эф. 3 : 1), $[\alpha]^{22}D$ +16,7° (*c* 1,62; этилацетат), и из него N-фталил-L-β-аминобутурил-L-аланин, выход 55%, т. пл. 170—171°, $[\alpha]^{20}D$ +48,6° (*c* 1,18; диоксан), и затем V, выход 88%, т. пл. 255—256° (из водн. сп.), $[\alpha]^{21}D$ —37,4° (*c* 1,26; 1 н. HCl). Кислым гидролизом метилового эфира N-фталил-β-аланилглицина получен N-фталил-β-аланилглицин, выход 50%, который превращен в VI, выход 32%. С. Аваева

70981. **Выяснение строения полипептида типа «антракс» и полипептида типа «субтилис» с помощью расщепления и синтеза. Брукнер, Ковач** (Konstitutionsermittlung des Anthrax-Polypeptids ind des Subtilis-Polypeptids durch Abbau und Synthese. Bruckner V., Kovács J.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 3—4, 363—404 (нем.; рез. русск.). Обзор. Библ. 67 назв. Л. А.

70982. **Синтез биологически активного октапептида, подобного естественному изолейцин-ангиотонин-октапептиду. Шварц, Бампус, Пэйдж** (Synthesis of a biologically active octapeptide similar to natural isoleucins angiotonin octapeptide. Schwarz Hans, Bumpus F. Merlin, Page Irvine H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5697-5703 (англ.)

Описан синтез октапептида L-асп-L-арг-L-вал-L-тир-L-изол-L-гис-L--прол-L-фенилаланина (I) по схеме: карбобензокси(кбз)-L-валин (II) + метиловый эфир L-тирозина (III) → метиловый эфир кбз-L-вал-L-тирозина (IV) → кбз-L-вал-L-тирозингидразид (V) → кбз-L-вал-L-тирозиназид (VI) + метиловый эфир L-изол-L-гистидина (VII) → метиловый эфир кбз-L-вал-L-тир-L-изол-L-гистидина (VIII) → кбз-L-вал-L-тир-L-изол-L-гистидин (IX) + метиловый эфир L-прол-L-фенилаланила (X) → метиловый эфир кбз-L-вал-L-тир-L-изол-L-гис-L-прол-L-фенилаланина (XI) → метиловый эфир L-вал-L-тир-L-изол-L-гис-L-прол-L-фенилаланина (XII) + кбз-(β-метиловый эфир) L-асп-нитро-L-аргинин (XIII) → метиловый эфир кбз-(β-метиловый эфир) L-асп-нитро-L-арг-L-вал-L-тир-L-изол-L-гис-L-прол- L-фенил-аланина (XIV) → I. Состав I подтвержден анализом продуктов гидролиза (6 н. HCl, 105°, 24 часа). Очистка технич. I произведена противоточным распределением в системе $C_4H_9OH : C_3H_7OH$: 0,1 н. HCl (1 : 1 : 2); получено два пика: первый (K = 1,54) содержит 25% общего N и обладает только 8% прессорного действия (пд), а второй (K = 0,73) 59% общего N и 83% пд. Средние образцы второго пика имеют уд. активность 55 000 прессорных единиц на *мг* N_2. Это указывает на идентичность данной фракции с выделенным из свиного ренина гипертензином-II (РЖХимБх, 1958, 12097). К 23,4 *г* L-валина в 50 *мл* 4 н. NaOH при 0° добавляют за 45 мин. 42,8 *мл* $C_6H_5CH_2OCOCl$ и 66,5 *мл* 4 н. NaOH, выход II 92%. К 15,6 *г* II в 31 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ) с 14,7 *мл* три-*н*-бутиламина (ТНБА) при т-ре —10° добавляют 5,9 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и через 10 мин. р-р 14,4 *г* хлоргидрата III в 62 *мл* диоксана, 8,7 *мл* триэтиламина и 14 *мл* воды, перемешивают 2 часа при 20° и обрабатывают 50 *мл* этилацетата (ЭА) и 25 *мл* воды. Выход IV 70%, т. п. 155,5—156,0° (из ЭА-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ +10,2° (*c* 4,8; пиридин). К 16,9 *г* кбз-L-изолейцина в 20 *мл* ТГФ и 15,2 *мл* ТНБА при т-ре —10° прибавляют

1 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и р-р 15,4 *г* дихлоргидрата метилового эфира L-гистидина в 77 *мл* диоксана с 30,2 *мл* ТНБА и 11 *мл* воды, перемешивают ~ 12 час. при 20°. Масло после сгущения в вакууме обрабатывают 300 *мл* 5%-ной CH_3COOH и 300 *мл* эфира. Добавлением HCl до pH 1 выделяют хлоргидрат кбз-**VII**, выход 58%, т. пл. 178—180°, $[\alpha]^{25}D$ —41,9° (*с* 2; CH_3OH-1 н. HCl, 1 : 1) и —13,4° (*с* 2; пиридин). Обработкой последнего 1 н. NH_3 в CH_3OH-C_3H_7OH (1 : 8) получено 86% кбз-**VII**, т. пл. 186—189° (из $CH_3OH : C_3H_7OH : H_2O$), $[\alpha]^{25}D$ —44,2° (*с* 1; CH_3OH-1 н. HCl, 1 : 1). 6,5 *г* кбз-**VII** в 25 *мл* CH_3OH с 3,9 *мл* конц. HCl гидрируют над 400 *мг* 10%-ного Pd/C и получают дихлоргидрат (масло) VII. Обработкой 4 н. NaOH и этилацетатом выделяют VII (масло). 10,5 *г* **IV** кипятят 1,5 часа с 9,8 *мл* гидразингидрата в 125 *мл* CH_3OH и разбавляют водой, выход **V** 95%, т. пл. 239—241°, $[\alpha]^{25}D$ —14,6° [*с* 4; диметилформамид (ДМФА)]. Обработкой 45 *г* V в 150 *мл* лед. CH_3COOH с 2 н. HCl (100 *мл*) и 6 *мл* 1 *M* $NaNO_2$ при т-ре —10° получен **VI**, выход 88%, т. пл. 203—208°. Р-р 5,5 *г* **VI** и **VII** (из 6,5 *г* кбз-производного) в 100 *мл* ДМФА перемешивают 3 дня, упаривают (N_2) и высаживают **VIII** 200 *мл* ЭА, выход 73%, т. пл. 213—217° (из ДМФА высажен ацетоном), $[\alpha]^{25}D$ +6,0° (*с* 5; ДМФА). Омылением 0,5 н. NaOH при 20° 100 мин. получен **IX**, выход 91%, т. пл. 212—215°, $[\alpha]^{25}D$ +8,4° (*с* 1,2; ДМФА). К 31 *мл* CH_3OH добавляют при т-ре —10° 3,53 *мл* $SOCl_2$ и 10,3 *г* L-пролилфенилаланина, кипятят 2 часа и упаривают, выход хлоргидрата X 80%, т. пл. 162,5—163,5° (из CH_3OH-ЭА-эф.). $[\alpha]^{25}D$ —41,8° (*с* 2,5; вода). 4,4 ммоля хлоргидрата X и 8,8 ммоля $(C_2H_5)_3N$ в 20 *мл* ЭА 5 мин. нагревают до кипения, перемешивают 1,5 часа при 20°, добавляют 4,4 ммоля диэтилхлорфосфита, перемешивают еще 1 час, нагревают несколько минут, охлаждают и фильтрат упаривают, остаток растворяют в 30 *мл* диэтилфосфита и нагревают 2 часа с 4 ммолями **IX**, фильтруют, выливают в 400 *мл* ледяной воды и добавляют $NaHCO_3$ до pH 7,5; выход **XI** 62%, т. пл. 162—167° (из ацетона). $[\alpha]^{25}D$ —66,3° (*с* 1; CH_3OH). К 208 *мл* CH_3OH при т-ре —10° добавляют 31 *мл* $SOCl_2$ и 40 *г* L-аспарагиновой к-ты, медленно подогревают до т-ры 40° и добавляют 600 *мл* эфира; выход хлоргидрата β-метилового эфира L-аспарагиновой к-ты 78%, т. пл. 191—193° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ +21,4° (*с* 1; сп.-вода). К 19,1 *г* последнего в 182 *мл* воды с 25 *мл* 4 н. NaOH и 17,3 *г* $NaHCO_3$ прибавляют за 3 часа 17,5 *мл* $C_6H_5CH_2$-OCOCl при 20°, подкисляют HCl, извлекают C_6H_6 и высаживают петр. эфиром β-метиловый эфир кбз-L-аспарагиновой к-ты (**XV**), выход 57%, т. пл. 96—98° (из ЭА-петр. эф.). **XV** получают также действием C_6H_5-CH_2OCOCl на β-метиловый эфир L-аспарагиновой к-ты в смеси эфира и воды в присутствии MgO. Этот препарат легче очищается. Взаимодействием 4,23 *г* **XV** в 15 *мл* ТГФ-диоксан (1 : 1) + 4,2 *мл* ТНБА + 1,43 *мл* C_2H_5OCOCl с 3,3 *г* нитро-L-аргинина в 3,73 *мл* 4 н. NaOH (разбавлен до 5,65 *мл* водой) 3 часа ~20° получено 60% XIII, т. пл. 78—85° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —7,4° (*с* 5; пиридин). Восстановлением **XI** в CH_3OH + + HCl над Pd-чернью, упариванием катализата и добавлением эфира получен дихлоргидрат **XII**, выход 95%, т. пл. 181—187° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —14,1° (*с* 1; CH_3OH). Смесь 1,024 *г* **XIII** в 5,3 *мл* диоксана и 0,505 *мл* ТНБА и 0,2015 *мл* C_2H_5OCOCl перемешивают ~ 12 час. при т-ре ~ 20° с 1,83 *г* дихлоргидрата **XII** + + 1,01 *мл* ТНБА в 9,5 *мл* диоксана + 0,8 *мл* воды, упаривают в вакууме до «пены», промывают 100 *мл* 5%-ной $NaHCO_3$ и 100 *мл* ЭА-CH_3OH (9 : 1), получено 1,14 *г* метилового эфира **XIV**, т. пл. 188—192° (из CH_3OH-ацетоном), $[\alpha]^{25}D$ —60,1° (*с* 0,5; CH_3OH) и —32,5° (*с* 0,5; ДМФА). Омылением последнего 1 н. NaOH 3 часа (~20°) в CH_3OH-воде (2 : 1) получено 74% **XIV**, т. пл. 192—196° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —28,4° (*с* 1; ДМФА). 110 *мг* **XIV** в CH_3OH + 0,38 *мл* 1 н. HCl восстановлены H_2 над Pd-чернью в I. *Rf* в C_4H_9OH-CH_3COOH-вода (4 : 1 : 5) (система А) и $CH_3COC_2H_5$-пиридин-вода (4 : 1 : 1,6) (система Б): VIII 0,88А; **X** 0,79А, 0,96Б; **XI** 0,95А, 1,00Б; **XIV**; 0,84А, 0,96Б; метиловый эфир **XIV** 0,90А; **XV** 0,96А, 0,94Б. Л. Шаховский

70983. **Об изменении белковой молекулы. Сообщение 2. Присоединение аминокислот и пептидов по карбоксильным группам белковой молекулы. Порошин К. Т.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, **2**, 236—237

Осуществлено присоединение к яичному альбумину и казеину (I) глицина (II), DL-аланина (III), диглицина (IV) и DL-аланилдиглицина (V). К р-ру I в NaOH или в фосфатном буфере при pH 8,5 и т-ре 0° прикапывают $C_6H_5CH_2OCOCl$, выдерживают 30 мин., 10 н. HCl выделяют карбобензокси(кбз)-I (VI). К суспензии 0,2—0,3 *г* **VI** в 6—10 *мл* абс. $CHCl_3$ и 1—1,5 *мл* $(C_2H_5)_3N$ прибавляют при 0° 1—1,5 *мл* $ClCOOC_2H_5$, pH с 7,5—7,8 падает до 4,2—4,5; через 15 мин. (т-ра 0°) прибавляют хлоргидрат этилового эфира II или III и оставляют на 30 мин. при ~ 20°; после диализа продукт конденсации не содержал аминного N, кол-во этоксигрупп 5,9%. Аналогично реагируют хлоргидраты этилового эфира **IV** и метилового эфира **V**, применяют соответственно 65,3 *мг* и 85,4 *мг* на 199,2 *мг* **VI**. 222,7 *мг* продукта конденсации **VI** и **IV** или **VI** и **V** в 10 *мл* ацетона омыляют 10 *мл* 1 н. NaOH, через 1,5 часа подкисляют до pH 4,5; выпадает кбз-казеиндиглицин (VII) и кбз-казеин-DL-аланилдиглицин (VIII). **VII** и **VIII** восстановлением над Pd переводят в соответствующие производные казеина с выходом 70%. Аналогично проведены опыты с яичным альбумином. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 46965. В. Шибнев

70984. **Нуклеотиды. Часть XLIV. Тимидин-5′-пирофосфат и -трифосфат. Гриффин, Тодд** ((Nucleotides. Part XLIV. Thymidine-5′ pyrophosphate and triphosphate. Griffin B. E., Mrs, Todd Alexander), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1389—1393 (англ.)

Тимидин-5′-пирофосфат (I) получают с 70%-ным выходом конденсацией 3′-О-бензилтимидин-5′-бензилфосфохлорида (II) с солью бензилфосфата (III) с последующим дебензилированием. Аналогично из II и соли P^1P^2-дибензилпирофосфата (IV) с выходом 40% получают тимидин-5′-трифосфат (V). Р-р 3 *г* 5-тритил-тимидина в 30 *мл* C_6H_6, 10 *мл* диоксана и 4,5 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$ и 9 *г* KOH кипятят при перемешивании 4 часа, добавляют 30 *мл* воды и нейтрализуют CH_3COOH. Бензольный слой упаривают и масло, переосажденное из C_6H_6 петр. эфиром (60—80°), кипятят с 15 *мл* 80%-ной CH_3COOH (10 мин.). Оставляют на несколько часов, фильтрат выливают в ледяную воду (300 *мл*) и упаривают (<30°) до 15 *мл*; выход 3′-О-бензилтимидина (VI) 64%, т. пл. 148—150° (из ацетона-*н*-гептана). Р-р **II** (из 0,16 *г* **VI**) (Kenner и др., J. Chem. Soc., 1952, 3675) в 10 *мл* C_6H_6 + 1 *мл* CH_3CN, 87 *мг* **III** и 0,13 *мл* триэтиламина перемешивают 2 часа, фильтруют, упаривают, растворяют в 20 *мл* воды, добавляют CH_3COOH до pH 3,4 и гидрируют над Pd-чернью (16 час.) К фильтрату добавляют LiOH до pH 6 и 100 *мл* ацетона. Выход Li-соли I 70%. Li-соль I с 25%-ным выходом получают аналогично из **II** и дибензилфосфата (VII) с последующим частичным дебензилированием *м*-крезолом и полным дебензилированием каталитич. гидрированием. I с выходом 16% получают также из 3′-О-ацетилтимидина и **VII** с последующим дебензилированием *м*-крезолом и гидрированием над PdO—Pd/C и деацетилированием (pH 10, 2—3 дня). Р-р **II** (из 332 *мг* **VI**) в 10 *мл* C_6H_6 и 1 *мл* CH_3CN добавляют к р-ру 1,5 моля сухой ди-(фенилтриметиламмониевой)

соли IV [полученной пропусканием диаммониевой соли IV через дауэкс-50 (фенилтриметиламмониевая форма] в 4 *мл* CH_3CN. Смесь перемешивают 2 часа, фильтрат упаривают в вакууме, добавляют 20 *мл* воды и CH_3COOH до pH 3,5 и гидрируют над Pd-чернью (24 часа). К фильтрату (50 *мл*) добавляют NH_4OH pH 6, пропускают через дауэкс-2(Cl^-), промывают 0,01 н. HCl, содержащей 0,1 *м* LiCl. **V** вымывают 0,01 н. HCl, содержащей 0,2 *м* LiCl. К элюату добавляют LiOH до pH 6, упаривают в вакууме до 30 *мл* (<30°), добавляют конц. водн. р-р $(CH_3COO)_2Ba$ (300 *мг*) и 150 *мл* спирта и оставляют при 0°. Выход Ba-соли **V** 43%. Для **I**, **V** и тимидин-5-фосфата приводятся *R* в различных системах и скорость движения при электрофорезе. Часть XLIII см. РЖХим, 1958, 64647. З. Шабарова

70985. Нуклеотиды 2-(2'-дезокси-D-рибофуранозил)-6-метил-асимм-триазин-3,5(2,4)-диона (азатимидина). Холл, Хейзелкорн (Nucleotides of 2-(2'-deoxy-D-ribofuranosyl)-6-methyl-*asym*-triazine-3,5(2,4)-dione (azathymidine). Hall Ross H., Haselkorn Robert), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 5, 1136—1141 (англ.)

Описан метод получения 2-(2'-дезокси-D-рибофуранозил)-6-метил-*асимм*-триазин-3,5(2,4)-диона (**I**). При фосфорилировании **I** образуются 5'-(**II**), 3'-(**III**)-фосфаты и 3',5'-(**IV**)-дифосфаты **I**. Изучалась биологич. активность этих соединений как ингибиторов биосинтеза ДНК. К отфильтрованному р-ру 8,2 моля азатимина (**V**) в 12 *л* воды, содержащей 7,84 моля NaOH и 400 *мл* 2 н. H_3PO_4 добавляют 4,21 *л* 0,5 *М* фосфатного буфера (840 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ и 20 *г* KH_2PO_4 в 5 *л*) и воды до 42 *л*. К р-ру добавляют 2,87 *г* свежеоттаянных микроорганизмов, приготовленных по Прусову (РЖХимБх, 1955, 7754), и 0,084 моля тимидина. Через 4 часа (pH 7, 9, 37°) центрифугируют, добавляют 800 *г* $Ba(OH)_2$, центрифугируют и добавляют 4 *кг* дауэкс-50 (H^+). Р-р (45 *л*) упаривают в вакууме до 6 *л*, выделяют 723 *г* **V**, фильтрат упаривают до 800 *мл* и отделяют 187 *г* **V**. Фильтрат разбавляют CH_3COOH до конц-ии 3%. **I** выделяют с помощью противоточного распределения (стационарная фаза — 3% CH_3COOH, подвижная фаза — этилацетат). Фракции, содержащие **I**, тимин и урацил, упаривают в вакууме (500 *мл*), добавляют NH_4OH до pH 10 и пропускают через дауэкс-1 × 4 (формиатная форма). Колонку промывают 4 *л* 0,01 *м* NH_4OCHO (**VI**) (pH 10,5) и 110 *л* 0,02 *м* **VI** (pH 7), затем вымывают **I** 0,02 *м* HCOOH (25 *л*), элюат упаривают, насыщают H_2S, фильтруют и сушат вымораживанием; выход **I** 12,34 *г*. **I** гидролизуется 1 н. HCl (15 мин., 100°) и устойчив к 0,1 н. HCl и 1 н. NaOH (2 часа, 100°). К 8,22 ммоля дибензилфосфита в 25 *мл* абс. C_6H_6 добавляют 8,32 ммоля N-хлорсукцинимида. Через 2 часа фильтрат упаривают в вакууме и добавляют к р-ру 1,52 ммоля **I** в 5 *мл* сухого пиридина (—30°, в токе N_2), оставляют на 6 час. и через 12 час. при т-ре —20° фильтрат упаривают с 25 *мл* воды, остаток растворяют в 20 *мл* 50%-ным спирта, добавляют 2 н. HCl до pH 2 и гидрируют над 10%-ным Pd/C под давлением. Фильтрат упаривают до удаления спирта, растворяют в 15 *мл* воды, добавляют NH_4OH до pH 10 и пропускают через дауэкс-1 × 4 (формиатная форма). Колонку промывают 65 *мл* 0,01 *М* **VI** (pH 10) и 1,3 *л* 0,02 *М* **VI** (pH 7). Выделяют: **II** вымыванием 0,01 *м* HCOOH + 0,05 *м* **VI** (pH 4,45, 935 *мл*); **III** вымыванием 0,1 *м* HCOOH + 0,5 *м* **VI** (pH 4,2, 1770 *мл*), и **IV** вымыванием 2,0 *м* HCOOH + + 1,0 *м* **VI** (pH 3,2, 1,5 *л*). Элюаты высушивают вымораживанием с последующим нагреванием остатка до 40°. Выделены циклогексиламмониевые соли: **II**, выход 78%, т. пл. 142—143° (из сп.-ацетона); **III**, выход 81%, т. пл. 226—227° (из сп.-ацетона); **IV**, выход 0,071 *г*, т. пл. 201—203° (из сп.-ацетона). Na-соли **II**, **III** и **IV** получают, пропуская циклогексиламмониевые соли через дауэкс-50 (H^+) с последующей нейтр-цией NaOH. **II** дефосфорилируется при действии яда *Crotalus adamanteus*, **III** устойчива в этих условиях. Приводятся R_f для **I**—**IV** и некоторых нуклеозидов в системе *изо*-C_3H_7OH — 1%-ный $(NH_4)_2SO_4$ (2 : 1). З. Ш.

70986. Тиопроизводные нуклеозидов. I. Синтез 2-амино-6-меркапто-9-β-D-рибофуранозилпурина («тиогуанозина») и аналогичных пуриновых нуклеозидов. Фокс, Уэмпен, Хамптон, Дорр (Thiation of nucleosides. I. Synthesis of 2-amno-6-mercapto-9-β-D-ribofuranosylpurine («thioguanosine») and related purine nucleosides. Fox Jack J., Wempen Iris, Hampton Alexander, Doerr Iris L.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 7, 1669—1675 (англ.)

2-амино-6-меркапто-(**I**) и 6-меркапто-9-β-D-рибофуранозилпурины (**II**) получают с хорошими выходами введением меркаптогруппы в замещ. гуанозина (**III**) и инозина (**IV**) с последующим удалением защитных групп. При восстановлении **I** и **II** легко образуются 2-амино-9-β-D-рибофуранозилпурин (**V**) и небуларин (**VI**). Аминированием полученного из **II** 6-метилмеркапто-9-β-D-рибофуранозилпурина (**VII**) с выходом 70% получают аденозин (**VIII**). Приводятся спектры поглощения в УФ-свете в зависимости от pH для **I**, **II**, 6-меркаптопурина (**IX**) и 2-амино-6-меркаптопурина (**X**). Измеренные спектрофотометрически и или потенциометрически значения pK_a для этих соединений сравниваются с pK_a для соответствующих оксипроизводных. Активность **I** и **II** как ингибиторов саркомы-180 и других клеток аналогична или меньше активности **IX** и **X**. К суспензии 0,037 моля **IV** в 250 *мл* абс. пиридина при 55° добавляют по каплям 0,156 моля C_6H_5COCl и (⩽ 65°) нагревают 2 часа при 60—65° и 3 часа при 40—45°; через 12 час. фильтруют, упаривают в вакууме и подвергают перегонке с паром (2 раза). Оставшееся масло растворяют в CH_2Cl_2, промывают р-ром бикарбоната, упаривают в вакууме и растирают с эфиром, содержащим немного спирта; выход 9-(2',3',5'-три-О-бензоил-β-D-рибофуранозил-гипоксантина (**XI**) 82%, т. пл. 133—136° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ —86° (*c* 1,1; хлф.). К суспензии 0,017 моля **XI** и 0,065 моля P_2S_5 в 250 *мл* х. ч. пиридина прибавляют по каплям 2,5 *мл* воды, кипятят 4 часа и декантируют; остаток добавляют к кипящей воде; при кипении добавляют упаренную в вакууме декантированную жидкость, кипятят 30 мин. фильтруют горячим, промывают горячей водой и растирают смесью эфир-спирт (1 : 1) и эфиром; выход 9-(2',3',5'-три-О-бензоил-β-D-рибофуранозил)- 6-меркаптопурина (**XII**) 88%, т. пл. 206—214° (из метилэтилкетона-сп.). К суспензии 10,2 *г* **XII** в 750 *мл* абс. CH_3OH добавляют 15 *мл* свежеприготовленного 2 н. CH_3ONa в CH_3OH, кипятят 4,5 часа (pH поддерживают добавлением CH_3ONa), упаривают в вакууме, добавляют 50 *мл* воды и CH_3COOH до pH 8, и перегоняют с паром; остаток после экстракции CH_2Cl_2 упаривают в вакууме до 35 *мл*, добавляют лед. CH_3COOH до pH 4—5, осадок обрабатывают смесью спирт-эфира (10 : 90); выход **II** 77%, т. пл. 207—210° (из воды или сп.). 6 *г* **XII** нагревают в ампуле со спиртом, насыщенным при 0° NH_3 (60°, 10 час.). Упаривают в вакууме и перегоняют с паром. Осадок промывают эфиром, встряхивают несколько минут с CH_2Cl_2 и фильтруют. Осадок растирают со спиртом и эфиром; выход 6-меркапто-9-(5'-О-бензоил-β-D-рибофуранозил)-пурина 45%, т. пл. 225—226°. К р-ру 330 *мг* **II** в 2,5 *мл* 0,4 н. NaOH при встряхивании (10 мин.) добавляют 0,073 *мл* CH_3J; добавляют еще 0,4 *мл* 0,4 н. NaOH и 0,073 *мл* CH_3J, встряхивают, оставляют 2 часа при т-ре ∼ 20° и ∼ 12 час. при 0°; осадок кипятят

несколько минут с 2 *мл* абс. спирта; выход **VII** 74%, т. пл. 163—164°. Р-р 0,5 *г* **VII** в 15 *мл* C_6H_5OH, насыщенного при 0° NH_3, нагревают в ампуле (146—148°, 7 час.) и упаривают в вакууме; выход **VIII** 69%, т. пл. 214—218° (разл.; из сп.). К р-ру 1 *г* **II** в 50 *мл* кипящей воды добавляют 1—2 *г* скелетного Ni, кипятят 3 часа, фильтрат упаривают в вакууме, растворяют в горячем спирте и упаривают в вакууме; выход **VI** 58%, т. пл. 174,5—176,5° (из сп.). К суспензии 0,21 моля **III** в 1,5 *л* абс. пиридина при перемешивании добавляют 1,05 моля C_6H_5COCl (60—65°, 2 часа). Через 3 часа при 40—45° и ~12 час. при 20° фильтрат упаривают в вакууме до 400 *мл*, выливают в 3 *л* кипящей воды; выход 9-(2′3′.5′-три-О-бензоил-β-D-рибофуранозил)-гуанина (**XIII**) 80%, т. пл. 252—256°. 2-амино-6-меркапто-9-(2′,3′,5′-три-О-бензоил-β-D-рибофуранозил)-пурин (**XIV**) получают из **XIII** и P_2S_5 аналогично **XII** (6 час.); выход **XIV** 90%, т. пл. 223,5—227,5° (из сп.). К суспензии 0,06 моля **XIV** в 1,5 *л* горячего CH_3OH добавляют при перемешивании свежеприготовленный р-р 0,12 моля CH_3ONa в 300 *мл* CH_3OH (pH реакционной смеси 10—11), кипятят 2 часа (pH 8,5), упаривают в вакууме, выливают в 250 *мл* горячей воды, и перегоняют тотчас же с водяным паром (pH < 9). Оставшийся р-р фильтруют и подкисляют лед. CH_3COOH (до pH 5); выход **I** 63%, т. пл. 224—227° (из воды). К р-ру 0,0033 моля **I** в 50 *мл* кипящей воды добавляют 2 *г* скелетного Ni, через 2 часа фильтруют, упаривают в вакууме, растворяют в горячем спирте и упаривают в вакууме; выход **V** 69%. З. Шабарова

70987. Синтез 9-α-D-рибофуранозиладенина. Райт, Тенер, Кхорана (The synthesis of 9-α-D-ribofuranosyladenine. Wright R. S., Tener G. M., Khorana H. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 2004—2006 (англ.)

Изучена возможность применения 2,3-циклокарбоната 5-бензоил-D-рибофуранозилбромида (**I**) для синтеза α-нуклеозидов. Конденсацией **I** с хлормеркури-6-бензамидопурином (**II**) с последующим отщеплением защитных групп получены аномерные 9-α-рибофуранозиладенин (α-**III**, ранее неизвестный) и 9-β-рибофуранозиладенин (β-**III** аденозин). Замена в **I** бензоильной группы на ацетильную дает продукт не растворимый в толуоле и ксилоле и потому не пригодный для синтеза нуклеозидов. В тех же условиях, что и **III**, получены, исходя из хлормеркури-5,6-диметилбензимидазола (**IV**), аномерные 1-D-рибофуранозил-5,6-диметилбензимидазолы (α-, β-). Строение α-**III** доказано выделением при его кислотном гидролизе аденина и рибозы; при окислении α-**III** расходуется 1 моль периодата. УФ-спектр α-**III** [λ(макс) 257 *мμ* (в к-те), 259 *мμ* (в щелочи)] очень сходен с УФ-спектром β-**III**. Аномерные соотношения между α- и β-**III** также подтверждаются их оптич. активностью: [α]*D* +24° (*c* 0,65; вода) для α-**III**, [α]*D* —60,4° (*c* 0,7; вода) для β-**III**. 5 *г* 2,3-циклокарбоната 5-бензил-β-D-метилрибофуранозида растворяют в 200 *мл* CH_3OH, гидрируют (2,5 часа) в присутствии 0,5 *г* 5%-ного Pd/C, удаляют CH_3OH, остаток бензоилируют; выход 2,3-циклокарбоната 5 бензоил-β-D-метилрибофуранозида (**V**) 80%, т. пл. 88° (из бзл.- петр. эф., затем из CH_3OH). К р-ру 2,5 *г* **V** в 10 *мл* 32%-ной HBr в CH_3COOH прибавляют 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$, нагревают (4 часа, 75°) упаривают в вакууме, очищают азеотропной отгонкой с толуолом в вакууме, растворяют в 20 *мл* сухого ксилола, прибавляют к суспензии 4,03 *г* **II** и 1 *г* промытого к-той и высушенного целита, кипятят 1 час, выпаривают в вакууме, извлекают $CHCl_3$. Вытяжку промывают 30%-ным р-ром KJ, выпаривают, растворяют в 30 *мл* сухого CH_3OH, кипятят 0,5 часа с 2 *мл* 1 н. CH_3ONa, разбавляют водой, ионообменником доводят pH до 9, выпариванием с водой в вакууме удаляют $C_6H_5COOCH_3$. Хроматографией на целлюлозе в водн. *н*-C_4H_9OH выделяют β-**III** (15%), т. пл. 233° (из воды), и α-**III** (24%), т. пл. 201° (из сп.эф.); пикрат α-**III**, т. пл. 190°. Р-р **I** (из 0,588 *г* **V**) прибавляют к суспензии 0,762 *г* **IV** и 0,2 *г* целита в ксилоле, кипятят 1 час и далее обрабатывают, как в случае **III**. Хроматографией на SiO_2 (бзл. и возрастающие кол-ва эф.) выделяют 1-(2′,3′-изопропилиден-β-D-рибофуранозил) -5,6- диметилбензимидазол (**VI**), выход 10 *мг*, т. пл. 186°, и α-аномер **VI**, выход 12 *мг*, т. пл. 176°. Е. Алексеева

70988. Синтез дигидросфингомиелина. Шапиро, Флауэрс, Спектор-Шефер (The synthesis of dinydrosphingomyelin. Shapiro David, Flowers H. M., Spector-Shefer Sarah), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 9, 2339—2340 (англ.)

Описан синтез двух производных сфингомиелина (N-ацетильного производного *эритро*-2-амино-3-оксиоктадецен-4-фосфорилхолина) (РЖХим, 1954, 34215), пальмитол- и стеароилдигидросфингомиелина (**Ia** и **Iб** соответственно). Метиловый эфир *трео*-α-бензамидо-β-оксистеариновой к-ты (РЖХим, 1954, 42891) циклизуется при действии $SOCl_2$ с образованием *цис*-2-фенил-4-карбометокси-5-пентадецилоксазолина, т. пл. 43—45°; его восстановление $LiAlH_4$ приводит к 2-фенил-4-оксиметил-5-пентадецилоксазолину (**II**), выход 85%, т. пл. 98—99°. Действие β-хлорэтилфосфорилдихлорида на **II** в C_5H_5N приводит к 2-фенил-5-пентадецилоксазолинил- (4)- метиленфосфорилэтиленхлоргидрину (**III**). Расщепление оксазолинового кольца кипячением **III** с 1 *экв* HCl приводит к *эритро*-2-амино-3-бензоксиоктадеканфосфорилэтиленхлоргидрину (**IV**) (не выделен). Ацилированием **IV** действием $CH_3(CH_2)_{14}COCl$ с CH_3COONa получено N-пальмитоилпроизводное **IV** (**V**), т. пл. 98—99,5°. Длительное действие $(CH_3)_3N$ на Ва-соль **V** приводит к N-пальмитоил-3-бензоксидигидросфингозинфосфорилхолинхлориду, т. пл. 170—175°, дающему при щел. гидролизе **Ia**, т. пл. 210—212°. Тем же путем последовательно получены: N-стеароилпроизводное **IV**, т. пл. 95—97°; N-стеароил-3-бензоксидигидросфингозинфосфорилхолинхлорид, т. пл. 170—172°, и **Iб**, т. пл. 213—214°. ИК-спектры **Ia** и **Iб** практически одинаковы; правильность их ф-л подтверждается описанными недавно свойствами лецитинов (РЖХим, 1958, 18002). Приведены данные ИК-спектров для **Ia**, **Iб** и соответствующих природных соединений. Р. Топштейн

70989. Идентичность гледитсина и моллисакцидина. Кларк-Льюис, Мицуно (The identity of gleditsin and mollisacacidin. Clark-Lewis J. W., Mitsuno M.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1724 (англ.)

Из *Gleditsia japonica* Miquel выделен гледитсин (**I**) (флаван-3,4-диол); дигидрат **I**, т. пл. 124—125° (разл.), $[\alpha]^{12}D$ +33,6° (50%-ный ацетон); триметиловый эфир, т. пл. 129,5—131°; **I** · 1,5 H_2O, т. пл. 99—100,5°. **I** идентичен моллисакцидину (РЖХим, 1958, 4830). Ю. Малина

70990. Строение эритроцентаурина. Кубота, Томита (Structure of erythrocentaurin. Kubota Takashi, Tomita Yutaka), Chemistry and Industry, 1958, № 8, 230 (англ.)

Эритроцентаурин $C_{10}H_8O_3$ (**I**), т. пл. 140—141°, полученный гидролизом сувертиамарина эмульсином (выход 10—15 *мг* **I** из 1 *г* глюкозида), дает семикарбазон, т. пл. 219—220°, и производные: с димедоном $C_{23}H_{30}O_6$, т. пл. 161—162°, и с *о*-фенилендиамином $C_{16}H_{14}O_2N_2$ т. пл. 210—212°. При окислении **I** (CrO_3) образуется карбоксилактон $C_{10}H_8O_4$, т. пл. 238—239°. Восстановлением **I** $LiAlH_4$ получен триол $C_{10}H_{14}O_3 \cdot H_2O$, т. пл. 105—106°, а окислением **I** щел. р-ром $KMnO_4$ получена бензолтрикарбоновая-1,2,3 к-та. Для **I** принимается строение 5(или 8)-формил-3,4-дигидроизокумарина; первое более вероятно в связи с нахождением **I** вместе с генцианином (РЖХим, 1958, 8133). Приведены данные ИК- и УФ-спектров **I**. А. Васильев

70991. Убихинон. Мортон, Вильсон, Лоу, Лит (Ubiquinone. Morton R. A., Wilson G. M., Lowe J. S., Leat W. M. F.), Chemistry and Industry, 1957, № 51, 1649—1650 (англ.)

Убихинон $C_{14}H_{66}O_3$ [т. пл. 33—34, 36, 41° (различных образцов), мол. в. 430—1000] или в-во SA, найденное во многих животных тканях и дрожжах, возможно, представляет собой производное нафтохинона с гидрированным нехиноновым кольцом и двумя не сопряженными двойными связями. Его распределение в организме не связано с жирорастворимыми витаминами. Е. Грищенко

70992. Метилдезоксиподофиллат и его метиловый эфир. Штеккер, Трейль (Methyl desoxypodophyllat and its methyl ether. Schrecker Anthony W., Trail Mary M.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 5, 767—768 (англ.)

Метиловый эфир изоантрициновой к-ты (Noguchi K., Kawanami M., J. Pharmac. Soc. Japan, 1940, **60**, 629) является в действительности метиловым эфиром метилдезоксиподофиллата (I). 0,916 *г* Na-дезоксиподофиллата метилируют 58,7 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в 40%-ном KOH (6 час., 20°), экстрагируют эфиром, затем $CHCl_3$ упаривают, остаток хроматографируют на Al_2O_3, получают I, т. пл. 173—174° (из бзл-пентана), $[\alpha]^{26}D$ —69,8°, (*c* 0,84; хлф.). I дает понижение т-ры плавления с метилдезоксиподофиллатом (II), полученным из 0,9 *г* Ag-дезоксиподофиллата и 7 *мл* CH_3J (1 час, 100°). При экстракции горячим спиртом получают II, т. пл. 175—176° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ —65,9° (*c* 0,99; хлф.), $[\alpha]^{22}D$

I R = R′=CH₃
II R = CH₃, R′= H
III R = H, R′= CH₃

—138° (*c* 0,50; пиридин). Метилирование *цис*-2,3-*транс*-3,4-дезоксипикроподофиллина $(CH_3)_2SO_4$ в 3%-ном NaOH приводит к образованию метилового эфира дезоксиподофиллиевой к-ты (III) т. пл. 180—184° (вспенивание, из CH_3OH), называемой (Marion L., Canad. J. Res., 1942, **20B**, 157) «изоантрициновой к-той». Приведены ИК-спектры I и II. С. Давыдова

70993. Растительные полифенолы. III. Выделение нового эллагитаннина из кожицы грецкого ореха. Джерд (Plant polyphenols. III. The isolation of a new ellagitannin from the pellicle of the walnut. Jurd Leonard), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 9, 2249—2252 (англ.)

Продолжительным извлечением этилацетатом насыщ. NaCl водн. р-ра таннина, полученного методом, описанным ранее для метанолового экстракта (см. сообщение II, РЖХим, 1958, 54161), из более чистого ацетонового экстракта кожицы выделен практически чистый основной компонент, эллагитаннин $C_{27}H_{22}O_{18}$, содержащий, как и ранее выделенный изомерный корилагин (I), 11, OH-групп и названный югланином (II), т. пл. 235—237° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ +52° (*c* 0,5; вода). Из II получены ундекаацетил- и ундекабензоилюгланин, т. пл. 237—241 и 215—217° соответственно. При действии CH_2N_2 II дает декаметилюгланин (III), т. пл. 157—165° (т. размяг. 150—153°); моноацетат III, т. пл. 142—145°; моно-*n*-нитробензоат (IV), т. пл. 156—158° (из CH_3OH-воды). II и все производные аморфны; выделены осаждением этилацетатных экстрактов гексаном и очищены, исключая IV, перекристаллизацией из CH_3OH, водн. CH_4OH или CH_3OH-ацетона с последующим переосаждением этилацетатных р-ров гексаном. Продуктами кислотного гидролиза II являются эллаговая (V; 46,1%) и галловая (VI; 7,8%) к-ты и глюкоза (17%). Из продуктов щел. гидролиза также выделены V и VI. Поскольку т-ры плавления, $[\alpha]D$ и значения R_f I и II различны и I дает ундекаметиловый эфир, возможно, что разница между изомерами обусловлена различным положением эфирных связей, которое для II еще не установлено. Приведены УФ-спектроскопич. данные для V и VI и значения R соответственно в 10%-ном CH_3COOH и в смеси бутанол-CH_3COOH-вода (4 : 1 : 5) для I (0,53 и 0,46), II (0,63 и 0,38) и для других полифенолов, содержащихся в таннине. Р. Топштейн

70994. Составные части *Casimiroa edulis* Llave *et* Lex. IV. Идентификация эдулеина с 7-метокси-1-метил-2-фенил-4-хинолоном. Зондхеймер, Мейзельс (The constituents of *Casimiroa Edulis*, Llave *et* Lex. IV. Identification of edulein with 7-methoxy-1-methyl-2-phenyl-4-quinolone. Sondheimer Franz, Meisels Alex), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 5, 762—763 (англ.)

ИК-спектрами, смешанными пробами т-р плавления в-в и их пикратов показана идентичность алкалоидов эдулеина (I), выделенного из *Casimiroa edulis* Llave *et* Lex (РЖХим, 1957, 71824), и 7-метокси-1-метил-2-фенил-4-хинолона, выделенного из *Lunasia amara* (Fortschritte Chem. Org. Naturstoffe, 1956, Wien, Springer verlag, vol. 13, 310). При деметилировании I (0,09 *г* I, 1 *г* KOH, 10 *мл* этиленгликоля, 24 часа, 100°) образуется 0,074 *г* 7-окси-1-метил-2-фенил-4-хинолона (II), т. пл. 322—324° (разл.; из сп.). При действии CH_2N_2 на II (24 часа при 5°) образуется I. Восстановление 0,15 *г* в 25 *мл* тетрагидрофурана, 0,5 *г* $LiAlH_4$ (7 час., 100°) дает 7-метокси-1-метил-2-фенил-4-кето-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (III); выход 0,105 *г*, т. пл. 129—130° (из эф.-пентана). Для III приведены ИК- и УФ-спектры. Сообщ. III см. РЖХим, 1958, 32646. С. Д.

70955. Лейко- и псевдосоединения антоцианидина. Фрейдеберг, Вайнгез (Leuko- und Pseudoverbindungen der Anthocyanidine. Freudenberg Karl, Weinges Klaus), Liebigs Ann. Chem., 1958, **613**, 61—75 (нем.)

Из таксифолина (I) гидрированием его тетрабензильного производного получен лейкоцианидингидрат (II). II при последующем гидрировании дает катехин (III). Ацетат II изомерен в-ву (IV), ранее полученному после гидрирования гексаацетилпсевдоцианидина (V) (Freudenberg K. и др., Liebigs Ann. Chem., 1935, **518**, 37). Этим установлены ф-лы IV и V. Подтверждена ф-ла цианомаклурина (VI) (Appel H., Robinson R., J. Chem. Soc., 1935, 752). Приведены значения R_f (система: 80% водн. бутанола + 1% гликоля, проявление 2%-ным р-ром $FeCl_3$ в CH_3OH) и ИК-спектры полученных соединений. К р-ру 3 *г* I в 200 *мл*

I R=R¹=R³=R⁴=H, R²=OH, X=O; II R=R¹=R³=R⁴=H, R²=OH, X = H + OH; IV R = COCH₃, R¹=R²=OCOCH₃, R³=R⁴=H, X=H₂; VI R=R¹=H, R²=R³=O, R⁴=OH, X = H₂

сухого ацетона прибавили 18 *мл* $C_6H_5CH_2Cl_2$ 14 *г* K_2CO_3, 3,2 *г* NaJ, кипятили и перемешивали 6 час. После пропускания пара через смесь (2 часа) выделено 2,2 *г* тетрабензилтаксифолина (VII), т. пл. 194—196° (из толуола). К р-ру 2 *г* VII в 10 *мл* абс. C_5H_5N при 100° прибавили 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, нагревали 2 часа при 100°. Получено 2 *г* тетрабензил-3-моноацетилтаксифолина (VIII), т. пл. 148—149° (из этилацетата-сп.). Р-р 350 *мг* VIII в 20 *мл* диметилформамида гидрировали в присутствии 160 *мг* $Pd/BaSO_4$ 1 час.; выделено 130 *мг* 3-моноацетилтаксифолина, т. пл. 126—128° (из водн. CH_3OH). Р-р 3,5 *г* VIII в 200 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ) прибавлен к смеси 1 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* ТГФ (перемешивание 4 часа при т-ре ~20°); получено 2,3 *г* 5,7,3′,4′-тетрабензокси-3,4-диоксифлавана (IX),

т. пл. 190° (из монометилового эфира гликоля); 3,4-диацетокси-IX, т. пл. 137—138° (из сп.); 5,7,3′,4′-тетрабензокси-3,4-изопропилиденфлаван, т. пл. 147° (из ацетона-CH_3OH). 2,2 *г* **IX**, 1 *г* Pd/$BaSO_4$, 140 *мл* диметилформамида гидрировали 3 часа; выделен 1 *г* 3,4,5,7,3′,4′-гексаоксифлавана, т. пл. > 300° (из воды); 3,4,5,7,3′,4′-гексаацетоксифлаван, т. пл. 142—144° (из CH_3OH); 5,7,3′,4′-тетраметокси-3,4-диоксифлаван, т. пл. 204—206° (из монометилового эфира гликоля). 2 *г* **IX** в 300 *мл* теплого диоксана гидрировали с Pd (из 900 *мг* $PdCl_2$) 6 час.; получен DL-III, т. пл. 210—212° (из воды). Экстракцией опилок квебрахо эфиром и последующим делением упаренного экстракта методом противоточного распределения выделен (—)-лейкофизетинидингидрат, т. пл. 133—137° (из воды), $[\alpha]^{25}D$ —32° (*c* 2,0; 50%-ный водн. ацетон); триметил-(—)-лейкофизетинидингидрат, т. пл. 125—127°, $[\alpha]^{25}D$ —3,8 (*c* 2,0; $C_2H_2Cl_4$). Цианидинхлорид ацетилировали $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N при 20°, получен 2,3,5,7,3′,4′-гексаацетоксифлавен-3, т. пл. 155—156°. Аналогично из хлорида пеларгонидина получен 2,3,5,7,4′-пентаацетоксифлавен-3, т. пл. 168°. При ацетилировании 4′-оксифлавилийхлорида получен 2,4-диацетоксихалкон, т. пл. 94—95°. Аналогично из 4′-метоксифлавилийхлорида получен 2-ацетокси-4′-метоксихалкон (**X**), т. пл. 129—130°. Из 7,4′-диметоксифлавилийхлорида получен 2-ацетокси-4,4′-диметоксихалкон, т. пл. 133—134°. При гидрировании этих соединений получены соответствующие гидрохалконы. Гидрирование **X** привело к 2-ацетокси-4′-метоксигидрохалкону, т. пл. 76—78°. Экстракцией *Artocarpus integrifolia* этилацетатом и последующим разделением методом противоточного распределения (система вода — эфир) выделен DL-**VI**, т. пл. 158—159° (из воды); тетраацетил-DL-**VI**, т. пл. 148—149° (из ацетона-сп.); тетраацетил-(+)-**VII**, т. пл. 137—139°, $[\alpha]^{25}D$ +58,3° (*c* 2,0; $C_2H_2Cl_4$); тетрамезил-(+)-VI, т. пл. 181—182° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +80,9° (*c* 2,0; $C_2H_2Cl_4$); триметилмоноацетил-(+)-**VI**, т. пл. 185—186°, $[\alpha]^{25}D$ +107° (*c* 2,0; $C_2H_2Cl_4$). Т. П.

70996. **Получение 7- и 9-глюкопиранозил и -ксилопиранозилпроизводных 8-азаксантина (5,7-диокси-v-триазоло-[d]-пиримидина). Баддили, Бьюкенен, Осборн** (The preparation of 7- and 9-glucopyranosyl and -xylopyranosyl derivatives of 8-azaxanthine (5 : 7-dihydroxy-v-triazolo[d]pyrimidine) Baddiley J., Buchanan J. G., Osborne G. O.), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1651—1657 (англ.)

Занимаясь изучением глюкозилазидов как возможных промежуточных продуктов в синтезе прекурсоров некоторых нуклеотидов пурина, авторы изучили р-цию азидов сахаров с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой к-ты (I). Конденсацией I с 2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкопиранозилазидом (II) и 2,3,4-триацетил-β-D-ксилопиранозилазидом (III) соответственно получены в-ва (**IV**) и (**V**), которые действием NH_3 превращены в соответствующие диамиды (VI и VII). KBrO превращает **VII** в 7- и 9-ксилозил-8-азаксантины (**VIII и IX**), дающие при кислотном гидролизе 8-азаксантин (X) и ксилозу. Положение заместителя определено сравнением УФ-спектров **VIII** и IX со спектром 9-метил-8-азаксантина (**XI**). Из **II** аналогично получены 7- и 9-β-D-глюкопиранозил-8-азаксантины. Приведены кривые УФ-спектров для VIII, IX, XI. 1 моль II (или соответственно **III**) кипятят (2,5 часа для II, 5 час. для **III**) с **I** (1,2 моля для II, 1,55 моля для **III**) в 30 *мл* C_6H_6, выливают в петр. эфир.; выход **IV** 96%, т. пл. 153° (из сп.); выход **V** 76%, т. пл. 114° (из сп.). Для получения **VI** 1,05 *г* **IV** выдерживают 12 час. (0°) с 30 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в CH_3OH, упаривают, **VI** осаждают эфиром, выход 85%; выход VII 88%. VII выдерживают с р-ром KBrO (18 час., 2°; 30 мин., 65°), разбавляют 50 *мл* воды, хроматографируют на дауэкс-2, вымывают 0,1 *M* $HCOONH_4$ и выделяют **VIII** и **IX**. 3,7 *г* цианацетамида, 6 *г* метилазида прибавляют при перемешивании к р-ру 1 *г* Na в 100 *мл* этанола, кипятят 1 час.; выход 1-метил-5-

IV, V **VIII, X, XI**

IV R = тетраацетил-β-D-глюкопиранозил,
V R = триацетил-β-D-ксилопиранозил,
VIII R = β-D-ксилозил, **X** R = H, **XI** R = CH_3

амино-1,2,3-триазол-4-карбоксамида (**XII**) 1,45 *г*, т. пл. 248° (из сп.). 500 *мг* мочевины, 500 *мг* хлоргидрата **XII** сплавляют 2,5 часа при 170—180°, растворяют в воде, фильтруют через дауэкс-50 (H+-форма), затем через дауэкс-2, вымывают р-ром 0,1 н. HCOOH; выход **XI** 63 *мг*, т. пл. 320° (разл.). При хроматографии на бумаге **XI** определяют по синей флуоресценции после обработки парами HCl (к-ты). Е. Алексеева

70997. **Химия кипарисовых. XX. Вещества древесины рода *Widdringtonia*. Эрдтман, Томас** (The chemistry of the natural order cupressales. XX. Heartwood constituents of the genus *Widdringtonia*. Erdtman H., Thomas B. R.), Acta chem. scand., 1958, **12**, № 2, 267—273 (англ.)

Описаны в-ва, извлекаемые эфиром из конц. ацетонового экстракта древесины 5 видов рода *Widdringtonia*: *W. cypressoides* (L) Endl., *W. drocomontana* Stapf., *W. juniporoides* (L) Endl., *W. Schwarzii* (Morloth), *W. Whytei* Rendle. Выделены углеводороды: виддрен $C_{15}H_{24}$ (I), трициклический, содержит группировку $CC{=}C(CH_3)C$, т. кип. 118—120°/10 *мм*, $[\alpha]D$ —107°, $n^{22}D$ 1,5042, и «виддрен II» (по-видимому, изомер I), т. кип. 128°/10 *мм* $[\alpha]D$ +50° (*c* 3,0) $n^{22}D$ 1,5160. Выделены спирты (разделяемые хроматографированием на Al_2O_3 с вымыванием C_6H_6 и его смесями с эф. и CH_3OH): виддрол $C_{15}H_{26}O$ (**II**), бициклический, т. пл. 98° (из петр. эф. с последующей возгонкой), $[\alpha]D$ +105° (*c* 2,3), диол $C_{15}H_{28}O_2$ т. пл. 137—138° (из хлф.-петр. эф.), $[\alpha]D$ —24°, спирт $C_{15}H_{26}O_2$, т. пл. 154° (из петр. эф.), $[\alpha]D$ —9°, а также цедрол и эйдесмол. Выделены к-ты: виддреновая $C_{15}H_{22}O_2$ (**III**), т. пл. 169—170° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —86° (*c* 1,9), «к-та II» $C_{15}H_{22}O_2$ (**IV**), т. пл. 190—191° (из этилацетата), $[\alpha]D$ —76° (*c* 1,9), а также полученные фракционированием их метиловых эфиров (МЭ) с последующим хроматографированием на Al_2O_3 и омылением «к-та III», т. пл. 160—161°, $[\alpha]D$ +63° (*c* 2,4), при окислении HNO_3 образует терефталевую к-ту, «к-ту IV», т. пл. 138—140° (обе из петр. эф.). По-видимому, I идентичен с туйопсеном. Окислением 1 *г* **I** (SeO_2 в 95%-ном спирте, кипячение 4 часа) получен альдегид виддреналь $C_{15}H_{22}O$ (**V**), т. пл. 75—76° (из петр. эф.), $[\alpha]D$ —27° (*c* 1,8), который нагреванием с водн. суспензией Ag_2O (100°, 1 час) превращен в **III**. При озонолизе I, также при окислении **V** (действием H_2O_2 в щел. р-ре) образуется кетокислота $C_{15}H_{24}O_3$, т. пл. 166—168°, $[\alpha]D$ —129° (*c* 2,1), которая действием NaBrO превращена в виддрендикарбоновую к-ту $C_{14}H_{22}O_4$ (**VI**), т. пл. 215° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —57° (*c* 2,1); ди-МЭ **VI**, т. пл. 71—73° (после возгонки в вакууме), $[\alpha]D$ —59° (*c* 2,0); ангидрид **VI**, т. пл. 113° (из петр. эф.-хлф.), $[\alpha]D$ +39° (*c* 2,9). Действием на **V** 30%-ной H_2O_2 в 5%-ном метанольном р-ре NaOH (20°, 3 часа) также получена **VI**. В продуктах дегидрирования **II** (с Se, 300°, 24 часа, атмосфера CO_2) обнаружен 1,7 диметил-4-изопропилнафталин. Приведены данные УФ-спектров **I—V**, «к-ты III» и «к-ты IV» и таблица процентного содержания выделенных в-в в древесине 5 видов *Widdringtonia*. Все $[\alpha]D$ измерены в $CHCl_3$. Сообщение XIX см. РЖХим, 1958, 50477. Д. Чернышева

70998. Исследование в области химии лишайников. XI. Строение пикролихеновой кислоты. Вахтмейстер (Studies on the chemistry of lichens. XI. Structure of picrolichenic acid. Wachtmeister Carl Axel), Acta chem. scand., 1958, **12**, № 2, 147—164 (англ.)

Предложены структурные ф-лы пикролихеновой к-ты $C_{25}H_{30}O_7$ (I) извлекаемой эфиром из *Pertusaria amara* (Ach.) Nyl., выход 5—7%, оптич. неактивна, т. пл. 184—187° (разл.; из бзл.) 187—190° (разл.; из водн. CH_3COOH) а также продуктов ее расщепления. При 210° I разлагается с выделением CO_2 и образованием в-ва, т. пл. 153—155° (из 90%-ной CH_3COOH). Действием CH_2N_2 из I получены метиловый эфир (МЭ) $C_{26}H_{32}O_7$ (II), т. пл. 102—103,5° (из CH_3OH), и МЭ О-метил-I $C_{27}H_{34}O_7$ (III), т. пл. 80—82° (из гексана). С избытком пиперидина (атмосфера N_2 20°, несколько дней) I образует пиперидид $C_{30}H_{41}O_7N$ (IV), диморфен, т. пл. 168—172° (из бзл.) и 187—190° (из 80%-ной CH_3COOH); ди-МЭ **IV**, т. пл. 163—165° (из CH_3OH). При окислении **I** в 0,05 н. NaOH (1%-ный р-р $KMnO_4$, 20°, —45°) образуется смесь летучих к-т, главным образом *н*-капроновая к-та. При действии 1 н. NaOH (20°, 40 мин.) из 2,7 *г* **I** получено 1,2 *г* монокарбоновой к-ты $C_{24}H_{32}O_6$ (**V**), т. пл. 145—148° (из бзл.), продукт ее декарбоксилирования (150—160°) маслообразный фенол (**VI**). Одновременное деметилирование и декарбоксилирование 2 *г* **V** кипячением (12 час., атмосфера N_2) с 20 *мл* HBr (*d* 1,5) и 25 *мл* лед. CH_3COOH приводит к образованию 1,4 *г* фенола $C_{22}H_{30}O_4$ (VII), т. пл. 180—181° (из CH_3COOH). Аналогично из 5 *г* I получено 4 *г* **VII**. При метилировании 2,3 *г* **VII** в ацетоне действием $(CH_3)_2SO_4 + K_2CO_3$ (кипячение 10 час.) образуется тетра-МЭ **VII** $C_{26}H_{38}O_4$ (**VIII**), выход 1,9 *г*, т. пл. 34,5—35,5° (из CH_3COOH). Бромированием VIII в лед. CH_3COOH (20°) получены: дибромид $C_{26}H_{36}O_4Br_2$ (IX), т. пл. 119,5—120,5°, трибромид, т. пл. 106—107°, и тетрабромид, т. пл. 97—98°

V $R^1 = OCH_3$, $R^2 = COOH$; VII $R^1 = OH$, $R^2 = H$

и **IX**. При сплавлении **VII** с избытком $ZnCl_2$ (240—250°, 4—5 мин.) образуется фенол $C_{22}H_{28}O_3$, т. пл. 124—125° (из бзл.-петр. эф. с последующей возгонкой); его ди-МЭ (X), т. пл. 72—73°, окислением 20%-ным р-ром $KMnO_4$ превращен в 3,7-диметоксидибензофурандикарбоновую-1,9 к-ту (**XI**); ди-МЭ **XI**, т. пл. 192—194° (из сп.). При синтезе **XI** описанным ранее методом (Shibata, Acta phytochim. Japan, 1944, **14**, 9) получены 2-йод-3,5-диметокситолуол, т. пл. 84—85° (из сп.), т. кип. 155—170°/8 *мм*; 2,6-дийод-3,5-диметокситолуол, т. пл. 203—204° (из ацетона); 2,2′-диметил-4,6,4′,6′-тетраметоксидифенил (XII), т. пл. 106—107° (из сп.); 3,7-диметокси-1,9-ди-(карбометокси)-дибензофуран (**XIII**), т. пл. 159—160° (из сп.). Приведены данные УФ-спектров V, VIII, X, XII, XIII; кривые УФ-спектров I, IV и орселлиновой к-ты и кривые и данные ИК-спектров I—IV. Высказано предположение о биосинтезе депсидонов типа I путем дегидрирования депсидов с образованием связи C—C. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 57688. Д. Чернышева

70999.* Строение мангостина. Йейтс, Стаут (The structure of mangostin. Yates Peter, Stout George H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 7, 1691—1700 (англ.)

Содержащийся в *Garcinia mangostana* мангостин $C_{24}H_{26}O_6$ (I) является 1,3,6-триокси-7-метокси-2,8-ди-(3-метилбутен-2-ил)-ксантоном. Для сравнения спектральных данных синтезирован ряд производных оксиксантона. Выход I при экстракции C_6H_6: из кожуры плодов 1,4—3,8%, из коры 2,2%, из сухого латекса 52%; после очистки 2-кратной хроматографией на Al_2O_3 (из р-ра в смеси эф.-бзл.; 1 : 3, с вымыванием той же смесью), т. пл. 181,6—182,6° (из бзл.). Р-р I в CH_3OH обрабатывают $(CH_3)_2SO_4$ + 50%-ный р-р KOH, добавлением воды выделяют диметилмангостин (II), его очищают хроматографией на Al_2O_3 (бзл.-петр. эф; 1 : 1), т. пл. 123,3—123,8° (из сп.); его ацетат (III), т. пл. 193—194,5° (из бзл.-лигр.). Гидрированием II в CH_3COOH над PtO_2 получен тетрагидро-II $C_{26}H_{34}O_6$ (**IV**), т. пл. 105—107° (из сп.). При озонолизе гидрированного I образуется изокапроновая к-та. Озонированием р-ра 5 *г* II в 50 *мл* CH_2Cl_2 получен диальдегид $C_{20}H_{18}O_8$ (V), выход 59%, т. пл. 192—194° (разл.; из $CH_3COOC_2H_5$ и CH_3COOH); его *бис*-семикарбазон (VI), т. разл. > 235°. Десметилмангостин (VII) образуется при кипячении (13 час.) 1,2 *г* I с 13 *мл* 47%-ной HJ, выход 1,12 *г*, т. пл. 186—190° [из сп.-воды и циклогексана (ЦГ)]; из 0,5 *г* **VII** в CH_3OH действием 5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ + конц. KOH получен его монометиловый эфир (**VIII**), выход 0,2 *г*, т. пл. 218,5—219,2° (из сп.-CH_2Cl_2). При кипячении (10,5 часа) 2 *г* **I** с 20 *мл* HJ (содержащей J_2) получают (из CH_3OH) в-во $C_{23}H_{24}O_6J_2 \cdot 2CH_3OH$ (**IX**), выход 1,38 *г*, темно-красные иглы,

I $R = R^2 = R^3 = OH$, $R^1 = R^5 = (CH_3)_2C{=}CHCH_2$, $R^4 = OCH_3$; **V** $R = OH$ $R^1 = CHO$, $R^2 = R^3 = R^4 = OCH_3$, $R^5 = CH_2CHO$; **XIII** $R = OH$ $R^1 = R^5 = (CH_3)_2C(OH)COCH_2$, $R^2 = R^3 = R^4 = OCH_3$; **XIV** $R = CHO$; **XV** $R = H$

т. разл. > 175°; при обработке спирт. р-ра 0,5 *г* IX водн. р-ром $NaHSO_3$ (или р-ра **IX** в $CHCl_3$ водн. р-ром KJ) образуется *изо*-**VII** $C_{23}H_{24}O_6 \cdot C_2H_5OH$ (**X**), выход 0,268 *г*, т. пл. 258,5—260° (разл.; из сп.-воды); его диацетат (**XI**), т. пл. 232,6—234° (из ЦГ). Из 0,1 *г* X (как **VIII**) получен его диметиловый эфир (**XII**), выход 70 *мг*, т. пл. 213,9—215,2° (из сп.-воды и ЦГ-CH_2Cl_2). Из **X** и **XII** получены кристаллич. перхлораты. При окислении 1 *г* **II** в 20 *мл* ацетона р-ром 2,5 *г* $KMnO_4$ в 40 *мл* смеси ацетона-воды (1 : 1) образуется *бис*-α-кетол $C_{26}H_{30}O_{10}$ (**XIII**), выход 0,292 *г*, т. пл. 231—232° (из сп.-ацетона и сп.-хлф.). Спирт. р-р 135 *мг* XIII кипятят 20 мин. с избытком водн. р-ра $NaBH_4$, получают смесь кристаллич. в-в (СКВ), выход 99 *мг*, т. пл. 135—165° (из бзл.); окисление р-ра СКА в спирте-этилацетате водн. р-ром HJO_4 (24 часа, без доступа света) приводит к **V**. К р-ру 1,07 *г* **II** в 98%-ной HCOOH добавляют 0,86 *мл* 30%-ной H_2O_2 (р-ция идет и без H_2O_2); через 2,5 часа подщелачивают р-ром KOH и экстрагируют эфиром, формоксидигидродиметилмангостин (**XIV**), выход 0,436 *г*, т. пл. 154—155° (из сп.-воды). К первым маточным р-рам **XIV** добавляют р-р KOH, через 1,5 часа р-р вливают в воду, выделяют оксидигидродиметилмангостин $C_{26}H_{32}O_7$ (**XV**), выход 0,146 *г*, т. пл. 205—206° (из бзл.-лигр.); он же образуется из **XIV** при действии разб. водно-спирт. р-ра KOH (~20°, 1 час.). Из 0,103 *г* 1,3,6-триоксиксантона (**XVI**) (см. РЖХим, 1957, 889) кипячением (~15 час.) с 0,120 *г* K_2CO_3 и 0,146 *г* CH_3J в ацетоне получен 1-окси-3,6-диметоксиксантон (**XVII**), выход 80 *мг*, т. пл.

179,2—179,8° (из сп. и бзл.-ЦГ); его ацетат (**XVIII**), выход 0,096 *г*, т. пл. 177,4—178,2° (из сп.-воды и бзл.-ЦГ). К р-ру 15,7 *г* 2-окси-4-метоксибензойной к-ты в 150 *мл* 10%-ного NaOH добавляют (по каплям) 25,2 *г* $K_2S_2O_8$ в 450 *мл* воды, через ~ 15 час. смесь подкисляют до pH 3, экстрагируют эфиром, водн. слой сильно подкисляют, греют 40 мин. (~100°), извлекают эфиром 2,5-диокси-4-метоксибензойную к-ту, выход 4,6 *г*, смесь 1 *г* ее, 1,1 *г* флороглюцина, 4 *г* $ZnCl_2$ и 13 *мл* $POCl_3$ нагревают 2 часа (70°), выделяют 1,3,7-триокси-6-метоксиксантон (XIX), выход 0,289 *г*, т. пл. 309—310° (разл.; из сп.-воды, после возгонки при $210°/2 \cdot 10^{-5}$ *мм*). Метилированием 0,2 *г* **XIX** (как **XVI**) получен 1-окси-3,6,7-триметоксиксантон (**XX**), выход 55 *г*, т. пл. 219,5—221° (из сп., после возгонки при $165°/2 \cdot 10^{-5}$ *мм*). Приведены данные УФ-спектров **I**, **II**, **IV**, **V**, **VIII**, **IX—XIV**, **XVI**, **XVII**, **XIX**, **XX**; ИК-спектров **I**, **II**, **IV—XV**, **XVII—XX**, перхлората **X**, СКВ, 1-ацетоксиксантона и 1-метоксиксантона. А. Лютенберг

71000. **Абсолютная конфигурация лигнанов.** Шрекер, Хартуэлл (The absolute configuration of lignans. Schrecker Anthony W., Hartwell Jonathan L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 14, 3827—3831 (англ.)

Доказана абс. конфигурация гваяретовой к-ты (I). Ранее сообщалось о стереохим. соответствии диметилового эфира I (ДМЭ I) с (—)-3,4-диметокси-α-метилгидрокоричной к-той (II) (РЖХим, 1957, 77226), имеющей D-конфигурацию. I с OsO_4 дает комплекс, из которого после разложения щел. р-ром маннита и окисления смеси диастереоизомерных диолов периодатом выделен D-(—)-4-(3,4-диметоксифенил)-3-метил-2-бутанон (III), т. кип. 95°/0,005 *мм* (т-ра воздушной бани), $n^{20}D$ 1,5252, $[\alpha]^{20}D$ —35,3° (*c* 4,30; хлф.); семикарбазон III (СК), т. пл. 159,5—160° (из 30%-ного CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —48,0° (*c* 2,00; хлф.). Из хлорангидрида **II** с CH_3MgBr также получен СК **III**, $[\alpha]^{20}D$ —47,5° (*c* 1,99; хлф.). Из (+)-II получают (+)-III с $[\alpha]^{20}D$ +47° (*c* 2,00; хлф.). D-конфигурация **II** доказана получением N-тозилата (—)-3,4-диметокси-α-метилфениламина (**VI**) из **II**, оказавшегося идентичным с полученным следующим путем: L-3,4-диоксифенилаланин переводят в N-формил-L-3,4-диметоксифенилаланин, т. пл. 125—126° (из этилацетата), $[\alpha]^{24}D$ +71,6° (*c* 2,00; сп.), затем в метиловый эфир L-3,4-диметоксифенилаланина (**V**); хлоргидрат **V**, т. пл. 158—159° (разл.; из сп.-эф.), $[\alpha]^{20}D$ +6,8 (*c* 2,00; CH_3OH); восстанавливают **V** в L-3,4-диметоксифенилаланинол, т. пл. 79—80° (из CH_2Cl_2-пентана), $[\alpha]^{20}D$—21,5° (*c* 7,99; сп.); его O,N-дитозилат, $[\alpha]^{24}D$ —58° (*c* 1,99; сп.), приводит к **IV**. Показано, что метилирование 2 фенольных OH слабо влияет на $[\alpha]D$ в соединениях, подобных рассматриваемым, что соответствует правилу Л. Чугаева (Ber, 1898, **31**, 360). H у $C_{(1)}$ и CH_3 у $C_{(2)}$ I находятся в *транс*-положении, что доказано изоморфностью ДМЭ I и ДМЭ *мезо*-дигидро-I. Таким образом, выяснена абс. конфигурация ряда природных лигнанов, особенно диарилбутанов и 4-арилтетралинов. Получены также дополнительные данные по структуре тетрагидрофурановых производных типа пинорезинола и ларицирезинола. А. Краевский

71001. **Синтез некоторых 2-амино-4-окси-6-полиоксиалкилптеридинов, активно поддерживающих рост простейшего** ***Crithidia fasciculata.*** **Паттерсон, Милстри, Стокстад** (The synthesis of some 2-amino-4-hydroxy-6-polyhydroxyalkyl-pteridines which are active in supporting the growth of the protozoon *Crithidia fasciculata*. Patterson E. L., Milstrey R., Stokstad E. L. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 8, 2018—2020 (англ.)

Синтезированы 2-амино-4-окси-6-[1,2,3-триоксипропил-(L-*эритро*)]-птеридин (I), 2-амино-4-окси-6-[1,2,3-триоксипропил-(D-*эритро*)]-птеридин (II), 2-амино-4-окси-6-[1,2,3-триоксипропил-(D-*трео*)]-птеридин (III) и 2-амино-4-окси-6-[1,2,3-триоксибутил-(L-*арабино*)]-птеридин (**IV**) из 2,5,6-триамино-4-оксипиримидина (**V**) и L-арабинозы (**VI**), D-рибозы, D-ксилозы и L-рамнозы (соответственно). Установлена зависимость между наличием L-конфигурации двух смежных OH-групп в алкильной боковой цепи и степенью стимулирования роста *Crithidia fasciculata* (Ca). Приведены в-во и $[\alpha]^{25}D$ (*c* 0,3—0,5; 0,1 н. NaOH)' **I**, —41,0°; II, +39,2°; **III**, —105°; **IV**, +96,3°. Полученные Каррером **I**, **II** и **III** (Helv. chim. acta, 1947, **30**, 1031) в действительности являются загрязненными 7-изомерами; выход 6-изомера не превышает 2%. К р-ру 1 моля **VI** с 1,7 моля безводн. CH_3COONa и 1 моля H_3BO_3 в 500 *мл* воды добавляют 0,89 моля **V** в 250 *мл* воды; pH смеси 5,6. Нагревают до 80°,перемешивают током N_2 и добавляют 2 моля гидразингидрата, pH доводят CH_3COOH до 5,5, нагревают до 95° 75 мин., охлаждают до 0°, осадок суспендируют в 2,5 *л* горячей воды, насыщают известью, в объединенный фильтрат и промывные воды при 80° добавляют насыщ. р-р $ZnCl_2$ до pH 8,6; снова полученные фильтрат и промывные воды упаривают до 2 *л* и распределительной хроматографией на колонке с магнезолом, а затем с дауэкс получен **I**, вес 2,7 *г*, чистота 35%. Л. Шахновский

71002. **Изучение родственных встречающихся в природе ацетиленовых соединений. XXII. Исправляющие изучения в строении полиацетиленов некоторых однолетних видов** ***Coreopsis.*** **Сёронсен, Сёренсен** (Studies related to naturally occurring acetylene compounds. XXII. Correctional Studies on the constitution of the polyacetylenes of some annual *Coreopsis* species. Sörensen Jörgine Stene, Sörensen Nils Andreas), Acta chem. scand., 1958, **12**, № 4, 756—764 (англ.)

Предполагаемый 1-фенил-ундекадиен-7,9-триин-1,3,5 (I), выделенный из нескольких видов однолетних *Coreopsis (C. tinctoria Nutt., C. Drummondii* Torr. et *Groy, C. cardaminifolia* Torr. et Gray (см. сообщение XVII, РЖХим, 1956, 22575), оказался смесь *н*-тридекатриен- 1,3,11-триина-5,7,9 (**II**) и *транс*-1-фенилгептаен-5-диина-1,3 (*транс* **III**). 5 *г* масла из *C. cardaminifolia* хроматографируют на слегка дезактивированной Al_2O_3, промывая петр. эфиром с увеличивающимися добавками C_6H_6 (1,5, 2, 4, 10% и т. д.). Фракции с 2—10% C_6H_6 (после отделения от последней из них тетраендиина и 2-кратной перегонки при 10^{-3}—10^{-4} *мм*) вторично хроматографируют на Al_2O_3; получают **II**, т. пл. 51—56° (нерезко, в вакууме, из петр. эф.), и *транс*-**III**, т. пл. 22—24°. Гидрированием 30,8 *мг* над 20 *мг* Pd в абс. спирте (8,25 моля) получен *н*-триденкан, т. пл. от —7,5 до —6,8°. Кривые УФ-спектров **II** и *транс*-**III** показывают большое сходство, но в области характерного для мнимого **I** (в дальнейшем «**I**») двойного максимума у *транс*-**III**, последний сдвинут на ~90 А в длинноволновую область. ИК-спектр показывает присутствие в **II**—CH=CH—CH=CH-группы, а УФ-спектр описанного в сообщении XVII (см. ссылку выше) аддукта «**I**» с малеиновым ангидридом показывает, что **II** является триином, и ацетиленовые связи все конъюгированы. УФ-спектр **II** близок спектрам *цис* и *транс*-1-ацетокси-*н*-тридекатриен-2,10,12-триинов-4,6,8, что определяет положение двойных и тройных связей в **II**; окончательно его строение подтверждено синтезом, о котором будет сообщено позднее. В р-рах $CHCl_3$ и гексане для **II** характерна изомеризация. Предполагается также возможность *цис-транс*-изомерии у **II** по $C_{(3)}$—$C_{(4)}$. *Транс*-**III** идентифицирован по ИК-спектрам и р-рам плавления с синтетич. *транс*-**III** и *цис*-**III** (*цис*-**III**),

полученными следующим образом: 2 *мл* *цис*-пентенина (*цис*-IV) и 4 *мл* фенилацетилена в 200 *мл* смеси ацетона и CH_3OH 1 : 1 при —20° добавляют к р-ру 15 *г* CuCl, 40 *г* NH_4Cl, 2 *г* $FeCl_3$ и 1 *мл* конц. HCl в 125 *мл* воды и пробулькивают O_2 (18 час, —20°). Осадок от упаренного эфирного экстракта растворяют в петр. эфире и хроматографируют на Al_2O_3 в петр. эфире с 2% C_6H_6. Первые фракции после дистилляции при 50°/0,00001 *мм* дали 0,15 *г* *цис*-**III**. *Транс*-**III** получен аналогично, но вместо *цис*-**IV** взят *транс*-**IV**; т. пл. *транс*-III 23—24°. Приведены кривые УФ-спектров «I», заведомого синтетич. I, *цис*-II, *транс*-II, *транс*-III, ИК-спектров II, *транс*-III и *цис*-III. Сообщение XX см. РЖХим, 1956, 71837; Сообщение XXI см. Festsrift Arthur Stoll, Basel 1957.

А. Краевский

71003 Д. Полный синтез природных изопреноидных спиртов (линалоола, гераниола и их гомологов). Гусев Б. П. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т органич. химии АН СССР, М., 1958

См. также: Стероиды 70198. Витамины 71787—71789. Антибиотики 71797—71799

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 71004—71628 № 21 10 ноября 1958 г.

III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 1)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, Н. А. Ширяева*

71004. **Основы химической технологии. I. Материальный баланс.** Отакэ Дэнъо, Кагаку, Chemistry (Japan), 1958, 13, № 2, 130—135 (японск.)
Лекция.

71005. **Систематизация методов работы новаторов в химических отраслях промышленности.** Бороднин Б. И., Научн. зап. Львовск. политехн. ин-т, 1957, вып. 51, 189—210

71006. **Достижения химической промышленности [Англии].** Хиксон (Achievement of the chemical industry. Hickson Bernard), FBI Rev., 1958, № 94, 41—43, 45 (англ.)
Обзор. Капиталовложения возросли с 33 млн. ф. ст. в 1948 г. до 120 — в 1956 и 1957 гг. Экспорт продукции составил в 1957 г. в денежном выражении 270 млн. ф. ст. Особенно интенсивно развивается нефтеперерабатывающая пром-сть. Л. Херсонская

71007. **Очерк развития химической промышленности Польши.** Корытковский (Zarys rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce niepodległej. Korytkowski Jan), Przem. chem., 1958, 37, № 4, 222—239 (польск; рез. русск., англ.)

71008. **Химическая промышленность Италии в 1957 г.** Видотто (L'industria chemica italiana nel 1957. Vidotto Leo), Chimica e industria, 1958, 40, № 5, 420—422 (итал.)
Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 61174.

71009. **Исследования затрат основного рабочего времени в новых производственных процессах.** Уобус (Estimation of direct operating labor requirements for new manufacturing processes. Wobus R. S.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 12, 581—585 (англ.)
Анализ хронометражных карт и затрат основного рабочего времени в хим. пром-сти. Л. Херсонская

71010 Д. **Вопросы экономической эффективности развития химической промышленности в центральной части Сибири.** Шокин Н. А. Автореф. дисс. канд. экон. н., Ин-т экон. АН СССР, М., 1958

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

71011. **Оборудование для небольших полузаводских установок.** Стокман, Линн (Equipment for miniature pilot plants is available. Stockman C. H., Lynn R. E.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 4, 585—590 (англ.)
Даны сведения о дистилляционных и экстракционных колоннах, реакторах, автоклавах высокого давления, а также трубопроводах, ротаметрах, питателях для порошкообразных материалов, применяемых в США. В. Герцовский

71012. **Рекомендуемая терминология по процессам в кипящем (псевдоожиженном) слое (Из резолюции Всес. конференции по гетероген. процессам с твердой фазой в псевдоожижен. (кипящем) слое).** Химия и технол. топлив и масел, 1958, № 5, 72

71013. **Влияние теплоотдачи на поле скоростей потока жидкости в вертикальной трубе при малых значениях критерия Рейнольдса.** Ханратти, Розен, Кейбел (Effect of heat transfer on flow field at low Reynolds numbers in vertical tubes. Hanratty Thomas J., Rosen Edward M., Kabel Robert L.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 5, 815—820 (англ.)
Вода в трубе диам. 21,9 *мм* двигалась снизу вверх или в обратном направлении и подвергалась нагреванию или охлаждению с помощью теплоносителя, циркулировавшего через прозрачную рубашку из органич. стекла; входной участок имел длину 1 *м*, причем на половине его длины точно по оси установлена игла от медицинского шприца для ввода жидкого красителя. Наблюдения осуществлялись визуально и фиксировались на кинопленку. В условиях нагревания восходящего потока воды (или охлаждения нисходящего потока) отмечено существование 3 различных областей: 1) в начале теплообменной поверхности параболич. профиль скоростей нарушается; жидкость в центральной части трубы движется медленнее, чем у стенок; 2) в дальнейшем происходит обращение потоков: в центральной части трубы наблюдается движение жидкости в обратном направлении; 3) движение утрачивает стабильность и развивается турбулентность. В условиях охлаждения восходящего потока воды (или нагревания нисходящего потока) происходит замедление движения у стенок трубы, что приводит к быстрой турбулизации потока: при Re $\approx$ 50 (определяющий линейный размер — радиус трубы) и разности т-р 5,5° наблюдается развитая турбулентность. Выполнено математич. решение задачи о распределении скоростей в предположении о постоянстве тепловой нагрузки по длине трубы (что не соответствует условиям экспериментов). Результаты расчетов подтверждают правильность выводов, сделанных на основании визуальных наблюдений, и свидетельствуют об определяющем влиянии в подобных условиях явления свободной конвекции на характер распределения скоростей в потоке при малых значениях Re. Ю. П.

71014. Турбулентная изотермическая струя в спутном потоке. Иванов Ю. В., Суй Х. Н., Тимма Э. П., Инж.-физ. ж., 1958, 1, № 5, 3—10

71015. Вопросы гидродинамики двухфазных систем твердые частицы — жидкость. Хаппел (Fluid flow in multiparticle systems. Happel John), Trans. N. Y. Acad. Sci., 1958, 20, № 5, 404—410 (англ.)

Рассмотрены движение жидкости сквозь неподвижные и псевдоожиженные слои твердых частиц, осаждение тонкодисперсных частиц в жидкости и вязкость суспензий. Библ. 10 назв. В. Герцовский

71016. Гидравлическое сопротивление псевдоожиженного зернистого слоя. Шибановас В. В., Инж.-физ. ж., 1958, 1, № 2, 99—102

Исследование гидравлич. сопротивления в псевдоожиженном слое частиц обожженной глины с различной нагрузкой на единицу площади слоя G, *кг/м²*, в разные стадии его псевдоожижения показало, что при малых G эксперим. значения гидравлич. сопротивления $\Delta p_э$ практически совпадают с теоретич. $\Delta p_т$, а при больших G процесс псевдоожижения протекает в гидродинамически нестационарных условиях и не все частицы находятся во взвешенном состоянии; разница $\Delta p_т - \Delta p_э$ является показателем циркуляции материала и указывает на кол-во частиц, выпадающих из массы псевдоожиженного материала и движущихся вниз. Величина $(\Delta p_т - \Delta p_э)/\Delta p_т$ наиболее полно характеризует гидродинамику псевдоожиженного слоя и может использоваться как поправочный безразмерный симплекс в критериальных ур-ниях для тепло- и массообмена. А. Ровинский

71017. Однородность псевдоожиженного слоя. Такэда (Takeda Kunihiko), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 3, 124—129 (японск.; рез. англ.)

Однородность псевдоожиженного слоя определялась «индексом неоднородности», предложенным Шустером (Shuster W. W., Chem. Engng Progr., 1952, 48, № 9). Установлено, что форма отверстий в нижней распределительной решетке и длина трубопровода значительно влияют на качество псевдоожиженного слоя; при этом в конич. сосудах псевдоожиженный слой получался более однородным, чем в цилиндрических. С. Крашенинников

71018. Псевдоожижение и осаждение сферических частиц. Ханратти, Бандуквала (Fluidization and sedimentation of spherical particles. Hanratty Thomas J., Bandukwala Abdemannan), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 293—296 (англ.)

Проведена эксперим. проверка ранее выведенного ур-ния (Hawksley P. G. W., «Some Aspects of Fluid Flow», Arnold Press, New York, 1950; Vand Vladimir, J. Phys. and Colloid Chem., 1948, 52, 277) для определения скорости осаждения взвешенного слоя частиц. Показано, что ур-ние справедливо только при Re < 0,07, а при больших значениях Re в него следует вводить поправочные коэффициенты. С. Крашенинников

71019. Исследование гидравлического удара в разветвленной системе трубопроводов операционным методом. Крылов Ю. В. В сб.: Некоторые задачи гидрогазодинамики (МВТУ, 67). М., Оборонгиз, 1955, 5—34

71020. К расчету колонн с провальными тарелками. Касаткин А. Г., Дытнерский Ю. И., Умаров С. У., Хим. пром-сть, 1958, № 3, 166—173

Исследованы гидродинамич. закономерности процесса в лабор. колоннах диам. 75—240 *мм* с дырчатыми и щелевыми провальными тарелками на системах вода — воздух (или коксовый газ) и мышьяково-содовый р-р — воздух (или коксовый газ). Установлена аналогия между процессом в насадочных колоннах при режиме эмульгирования и процессом на провальных тарелках. Дан гидродинамич. расчет процесса на провальных тарелках. Приведено ур-ние для расчета высоты пены в условиях, близких к режиму захлебывания. В. Герцовский

71021. Изучение свободного стекания жидкости по насадке цилиндрической колонны. II. Цигла, Шмидт (Studies of the behaviour of liquids when freely trickling over the packing of a cylindrical tomer. II. Cihla Z., Schmidt O.), Collect. czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 4, 569—578 (англ.; рез. русск.)

Сообщение I см. РЖХим, 1958, 47029.

71022. Распыление жидкостей в процессах химической технологии. Часть 4. Распыление жидкостей с помощью газов. Фрейзер, Эйзенклам, Домбровский (Liquid atomisation in chemical engineering: part 4. Twin-fluid atomisers. Fraser R. P., Eisenklam P., Dombrowski N.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 11, 610—613 (англ.)

Рассмотрены классификация распылителей (Р) для систем жидкость — газ и особенности процесса распыления. Отмечено, что с помощью рассматриваемых Р могут быть получены капли < 10 μ. Указано, что влияние физ. свойств жидкости на средний диаметр капель $d_{ср.}$ изучено недостаточно. Для Р с внутренним смешением потоков $d_{ср.}$ определяется следующим ур-нием: $d_{ср.} = (585/V)\sqrt{\gamma/\rho_l} + 597(\eta/\sqrt{\gamma\rho_l})^{0,45}(1000/_j)^{1,5}$, где V — скорость воздуха по отношению к жидкости, *м/сек*; γ — поверхностное натяжение, *дн/см*; ρ_l — уд. вес, *г/см³*; η — вязкость, *пуаз*; j — отношение объема воздуха при наружном давлении к объему жидкости. Ур-ние действительно в следующих пределах изменения переменных величин: $\gamma = 30—73$ *дн/см*, $\rho_l = 0,8—1,2$ *г/см³* и $\eta = 0,01—0,3$ *пуаз*. Часть 3 см. РЖХим, 1958, 47003. В. Коган

71023. Закономерности процесса разделения суспензий в условиях взаимодействия процессов фильтрации и осаждения. Кулиш П. А., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 91—101

Рассмотрен процесс совместного осаждения твердых частиц суспензии и фильтрования с образованием осадка на горизонтальной фильтровальной перегородке. Принято, что этот процесс состоит из 2 стадий: фильтрование с постепенным увеличением высоты слоя осадка при одновременном расслаивании суспензии с образованием слоя осветленной жидкости; фильтрование при постоянной высоте слоя осадка с постепенным уменьшением слоя осветленной жидкости. Аналитич. путем выведены ур-ния для определения продолжительности обеих стадий фильтрования, а также ур-ние для нахождения степени замедления процесса фильтрования за счет увеличения скорости образования осадка в результате осаждения твердых частиц. Отмечено, что при фильтровании на плиточно-рамных фильтр-прессах объем суспензии, поступающей в каждую раму, в несколько раз больше объема рамы, вследствие чего осаждение твердых частиц влияет главным образом не на закономерности увеличения толщины слоя осадка, а на структуру последнего в связи с классификацией твердых частиц по размеру. В. Жужиков

71024. Зависимость удельного сопротивления осадков при фильтровании от среднего размера частиц, по форме близких к шару и имеющих размер менее 100 μ. Сато (Satoh Takao), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1958, 22, № 1, 25—28 (японск.; рез. англ.)

При исследовании 4 сортов крахмала установлено, что зависимость $r_{fv} = A/D_{vs}^2$ наиболее точно (отклонение ± 20%) соответствует опытным данным в том слу

ние, если средний размер частиц вычисляется по ур-нию: $D_{vs} = \sum D_i^3 N_i / \sum D_i^2 N_i$, где r_{fv} — уд. сопротивление осадка, A — постоянная, D_i — размер отдельных частиц в определенной фракции, N_i — число частиц, имеющих размер D_i. Из резюме авторов

71025. **Улучшение процесса фильтрования под вакуумом путем флокуляции твердых частиц суспензий. Джейкобсен, Маузер** (Flocculation improves vacuum filtration. Jacobsen P. S., Mauser J. E.), Coal Age, 1957, 62, № 12, 74—76 (англ.)

Исследовано влияние флокулирующих в-в (синтетич. полимеров, крахмалов) на уд. сопротивление осадка, получаемого при разделении фильтрованием водн. суспензии угля, содержащей в качестве примеси тонкодисперсные частицы глины. Найдено, что добавление таких в-в в кол-ве нескольких сотых долей килограмма на 1 *т* твердой фазы суспензии уменьшает уд. сопротивление осадка в несколько десятков раз. При этом обнаружено, что наименьшее уд. сопротивление осадка, а также наибольшая устойчивость получившихся при флокуляции агрегатов первичных частиц соответствует оптимальной конц-ии флокулирующего в-ва в суспензии. Устойчивость упомянутых агрегатов в каждом случае определена фильтрованием суспензии, полученной взмучиванием в фильтрате осадка, который образовался в процессе предшествующего фильтрования. Т. Малиновская

71026. **О расчете оптимального режима работы фильтров периодического действия. Комаровский А. А., Стрельцов В. В.,** Хим. пром-сть, 1958, № 3, 173—176

Критически рассмотрено ур-ние промывки Родеса (Rhodes F. H., Ind. Engng. Chem., 1934, 26, 1331) и показано, что это ур-ние имеет ограниченную область применения. На основании ранее выполненной работы (Комаровский А. А., Тр. Новочеркасск. политехн. ин-та, 1950, 20, 1—28) установлено, что весь процесс промывки может быть разбит на 3 периода, которым соответствуют 3 ур-ния общего вида: $G/G_0 = f(V/V_0)$, где G — кол-во растворенного в-ва в собранной промывной жидкости, G_0 — кол-во растворенного в-ва в жидкости, находящейся в порах осадка перед его промывкой, V — объем собранной промывной жидкости, V_0 — объем жидкости, находящейся в порах осадка до его промывки. Отмечена возможность применения полученных ур-ний для расчета наибольшей производительности фильтров периодич. действия. См. также РЖХим, 1956, 18200. В. Жужиков

71027. **Течение жидкости в порах осадка при центрифугировании. Сторроу** (Hydroextraction: flow in submerged cakes. Storrow J. Anderson), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 4, 528—534 (англ.)

Исходя из предположений, что при центрифугировании сила тяжести по сравнению с центробежной силой невелика и жидкость движется сквозь слой осадка прямолинейно, предложено ур-ние: $q_w = 4\pi^3 n_c^2 k_c x (r_0^2 - r_c^2)(\mu g \ln r_0/r_c)^{-1}$, где q_w — скорость движения жидкости в осадке в *см/сек*, n_c — скорость вращения корзины центрифуги в об/сек, k_c — проницаемость осадка при центрифугировании в *г/сек*^{2}, x — высота корзины в *см*, r_0 — радиус внешней поверхности осадка в *см*, r_c — радиус внутренней поверхности осадка в *см*, μ — вязкость жидкости в *пуаз*, g — ускорение силы тяжести в *см/сек*^{2}. Это ур-ние подтверждено эксперим. путем при условии, что внутренняя поверхность осадка была покрыта тонким слоем жидкости. Показано отсутствие принципиальной разницы между процессами фильтрования и центрифугирования при соблюдении упомянутого условия. К. Сакодынский

71028. **Исследования по продольному перемешиванию в непрерывно действующих реакторах с мешалками. Нагата, Эгути, Касаи, Морино** (Nagata Shinji, Eguchi Wataru, Kasai Hiroshi, Morino Ikuo), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 12, 784—791 (японск.; рез. англ.)

Сообщается об исследовании продольного перемешивания в непрерывно действующих вертикальных цилиндрич. реакторах с осевой мешалкой, снабженной несколькими плоскими лопастями, установленными вдоль оси на определенной высоте одна от другой. Изучалось несколько типов реакторов, различавшихся расположением и формой поперечных перегородок. Исследование процесса производилось по времени пребывания отдельных компонентов в реакторе. Приведено ур-ние для определения среднего значения коэф. диффузии. Эксперим. изучение р-ции гидролиза уксусного ангидрида показало хорошее совпадение опытных данных с расчетными. Б. Сумм

71029. **Мешалка — рабочий орган электровискозиметра. Иванов П. А.,** Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 1, 132—133

Метод измерения вязкости в реакторах и автоклавах состоит в измерении вращающего момента на валу мешалки (М) с помощью фазосдвигающей схемы (метод «синхронного электровискозиметра»). Метод основан на том, что при неизменных размерах М, а также при постоянстве числа оборотов М и плотности перемешиваемой жидкости рабочий момент на валу линейно зависит только от вязкости. Эксперим. проверка метода, проводившаяся с различными М на касторовом масле, показала, что при прочих равных условиях малые значения вязкости следует измерять М, имеющей наибольшее миделево сечение. Б. Сумм

71030. **Перекачивание агрессивных жидкостей без потерь. Немечек** (Bezztrátové čerpání agresivních kapalin. Němeček Josef), Chem. průmysl, 1958, 8, № 4, 183—186 (чешск.; рез. русск., англ.)

Приведены конструкция, принцип действия и характеристики бессальникового насоса. В. Герцовский

71031. **Применение высокого вакуума в технике. Фишер** (High vacuum techniques in engineering. Fischer John H.), Trans. Liverpool Engng Soc., 1957, 78, 157—169 (англ.)

71032. **Максимальная степень сжатия и объемный коэффициент полезного действия вакуумнасосов Рута. Армбрустер, Лоренц** (Das maximale Kompressionsverhältnis und der volumetrische Wirkungsgrad von Vakuumpumpen nach dem Rootsprinzip. Armbruster W., Lorenz A.), Vakuum-Technik, 1958, 7, № 4, 81—85 (нем.)

71033. **Исследование движения газов сквозь неплотности. Неркен** (Versuche über die Strömung von Gasen durch Lecke. Nerken A.), Vakuum-Technik, 1958, 7, № 5, 111—116 (нем.)

71034. **Осушка сжатого воздуха охлаждением. Густафсон** (Clean dry compressed air. Gustafson A. N.), Industr. Finish., 1958, 34, № 6, 66, 70, 72, 74 76, 78 (англ.)

71035. **Задача теплопроводности при переменных термических характеристиках материала. Смирнов М. С.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 11, 250—253

Методом интегрального преобразования Лапласа решена несимметричная задача нагревания неограниченной пластины, коэф. теплопроводности которой является экспоненциальной функцией т-ры, а произведение уд. теплоемкости на плотность есть величина постоянная. Для установившегося состояния при условии, что одна поверхность пластины поддерживается при нулевой т-ре, а вторая — при т-ре $t_c = \text{const}$, для распределения т-р получено ур-ние: $t = t_c(e^{bx} - 1)/(e^{bR} - 1)$,

где x — координата, b — положительная постоянная, R — толщина пластины. Р. Артым

71036. Решение задачи на нагревание системы двух тел (ограниченный и полуограниченный стержни) постоянным тепловым потоком. **Бабьев Н. Н.**, Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 11, 208—219

Операционным методом решена задача о нагревании при постоянном тепловом потоке системы из двух тел с различными термич. свойствами, состоящей из ограниченного стержня, один свободный торец которого примыкает к полуограниченному стержню такого же диаметра. Боковая поверхность стержней изолирована. Установленное распределение т-р представлено как функция безразмерных критериев. Для значений критерия Fo меньших 0,5 и $0,5 \leqslant \text{Fo} \leqslant 1$ приведены упрощенные ур-ния для определения относительной т-ры Θ. В интервале значений Fo от 0,1 до 1 даны таблицы, позволяющие определить Θ. Р. Артым

71037. Теплообмен за счет лучеиспускания при малых разностях температур. **Циборовский** (Wymiana ciepła przez promieniowanie przy małych różnicach temperatur. Ciborowski Franciszek), Pomiary, automat., kontrola, 1958, 4, № 1, 9—10 (польск.)

Предложено ур-ние для расчета теплообмена лучеиспусканием при малых разностях т-р; на основе его анализа и произведенных расчетов показано, что не следует пренебрегать теплообменом лучеиспускания при тепловых расчетах в области умеренных т-р. В. С.

71038. Номограммы, устанавливающие зависимость между сопротивлением при течении газа в каналах и теплоотдачей. **Мансон** (Gas — friction — heat transfer charts for ducted flows. Manson S. V.), Trans. ASME, 1958, 80, № 3, 733—738; Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1957, NHT—34, 3 pp., ill. (англ.)

При течении газа в каналах, входное и выходное сечения которых равны и лежат в параллельных плоскостях, соотношение параметров, определяющих исходное и конечное состояния потока, а также параметр $[\gamma_1 (f'/2)(S/A)]$ однозначно определяются значениями $\gamma_1 = C_p/C_v$, M_1, (T_2/T_1) и (P_2/P_1) и не зависят от характера изменения т-ры по длине канала, его размеров, формы и структуры потока. Значения величин: f' — фактор трения в ур-нии Фаннинга, отнесенный к среднеарифметич. плотности потока; S — величина поверхности трения внутри канала; A — площадь входного сечения; M — критерий Маха; T — абс. т-ра адиабатически заторможенного потока; P — изэнтропич. общее давление; индексы 1 и 2 соответствуют входному и выходному сечениям. Построены номограммы для воздуха при $T_2/T_1 = 0{,}5$; 1,0 и 2,0, включающие параметры T_2/T_1, $\Delta P/P_1$ (где ΔP — изменение общего давления в канале), $[\gamma_1 (f'/2)(S/A)]$, M_1, M_2; зная величину любых трех из пяти указанных параметров, по номограммам можно определить значения двух других. Сопоставление результатов расчетов, выполненных при различных исходных данных для воздуха, углекислоты и гелия, сильно разнящихся по плотности, указывает на возможность применения номограмм для этих газов, а также для азота и окиси углерода. Применение номограмм показано на примерах. Ю. Петровский

71039. Некоторые современные методы теории конвективного теплообмена и их применение. **Сидоров Э. А.**, Инж.-физ. ж., 1958, 1, № 5, 62—70

Обзор. Библ. 25 назв. В. Герцовский

71040. Вывод и решение уравнений, описывающих неустановившиеся процессы. **Смит** (The formulation and solution of equations describing nonsteady processes. Smith W.), Industr. Chemist, 1958, 34, № 397, 121—125 (англ.)

Выведены ур-ния для расчета неустановившегося процесса теплоотдачи между трубой с высокой теплоемкостью и жидкостью, движущейся внутри нее с постоянной скоростью. Ур-ния получены путем совместного решения дифференциальных ур-ний теплового баланса для жидкости и трубы. В. Коган

71041. К вопросу о конвективном теплообмене в условиях внутренней задачи. **Полушкин А. А.**, Инж.-физ. ж., 1958, 1, № 2, 103—105

Обработаны данные Рубенштейна Я. М. (Тр. Всес. теплотехн. ин-та им. Ф. Дзержинского, 1938) по конвективному теплообмену при движении жидкости в круглой трубе с диам. d и показано, что при выборе в качестве определяющего размера длины трубы l эксперим. точки располагаются на прямой $\lg \text{Nu} = n \lg \text{Re} + \lg A$ независимо от l/d; при этом переходная область не наблюдается, а имеет место лишь изменение наклона прямой и n меняется 0,73—0,85. Сопоставление этих данных с результатами опытов при наличии на входе в трубу расширительной камеры показало, что в области $\lg \text{Re} > 4{,}85$ эксперим. данные совпадают ($n = 0{,}85$), а при $\lg \text{Re} < 4{,}85$ показатели n различны (0,73 и 0,63), т. е. начальное состояние потока оказывает влияние на интенсивность теплообмена только при сравнительно небольших значениях Re. А. Ровинский

71042. Теплообмен при турбулентном движении жидкости в гладких трубах. **Маяцкий Г. А.**, Изв. высш. учебн. заведений. Энергетика, 1958, № 3, 87—94

Дано математич. решение задачи о распределении т-р и теплоотдаче в трубах при турбулентном движении жидкости, основанное на простейшей двухслойной модели Прандтля, но с учетом турбулентных пульсаций в области, прилегающей к стенке. Выведены ур-ния для расчета поля т-р и теплоотдачи стабилизированного турбулентного потока в гладкой трубе в предположении о сохранении постоянства значений физ. параметров. Ур-ния удовлетворительно согласуются с опытными данными. Ю. Петровский

71043. Исследование теплоотдачи и сопротивления при течении ламинарного потока в межтрубном пространстве кожухотрубных теплообменников с поперечными перегородками. **Тест** (A study of heat transfer and pressure drop under conditions of laminar flow in the shell side of cross-baffled heat exchangers. Test F. L.), Trans. ASME, 1958, 80, № 3, 593—599. Discuss., 599—600 (англ.)

Исследованы теплоотдача и сопротивление при ламинарном течении 2 различных сортов минер. масла в межтрубном пространстве теплообменников (Т) с поперечными перегородками при т-ре поступающего масла 57—93° и т-ре охлаждающей воды 10—44°. Использованы три Т, в каждом из которых имелось 86 трубок наружным диам. 9,5 *мм* и длиной 610 *мм*; Т отличались расстоянием между перегородками, которое составляло 50, 100 и 150 *мм*. Расход масла изменялся в пределах 195—6100 *кг/час*. Большинство опытов выполнено при значении $\text{Re}_{ef} < 100$, где $\text{Re}_{ef} = 3600\, D_v G/\mu_0$; D_v — эквивалентный диаметр, равный учетверенному свободному объему, деленному на поверхность трубок; G — весовая скорость жидкости в направлении поперек трубного пучка; μ_0 — вязкость масла при средней т-ре. На основании опытных данных получено эмпирич. ур-ние, определяющее величину коэф. теплоотдачи $h_0 = 0{,}25(k_0/D_v)\text{Re}_{ef}^{0,9}\text{Pr}^{0,6} \times (\mu_0/\mu_s)^{0,14} e^{8\alpha}$, где k_0 — теплопроводность масла при средней т-ре; μ_s — вязкость масла при т-ре поверхности трубок; $e^{8\alpha}$ — поправочный коэф., существенный в области $\text{Re}_{ef} < 100$, значение которого зависит от расстояния между перегородками и Re_{ef}. Приведены эмпирич. ур-ния для расчета сопротивления Т. Установлено, что увеличение расстояния между пере-

городками увеличивает h_0 и уменьшает сопротивление Т, особенно при малых Re_{ef}. Значение средней т-ры масла мало влияет на h_0, в то время как средняя т-ра охлаждающей воды существенно сказывается на значение h_0. Ю. Петровский

71044. **Теплоотдача к потоку ртути, движущемуся поперечно к шахматному трубному пучку. II. Рикард, Дуайер, Дропкин** (Heat-transfer rates to cross-flowing mercury in a staggered tube bank. II. Rickard C. L., Dwyer O. E., Dropkin D.), Trans. ASME, 1958, 80, № 3, 646—652 (англ.)

Исследована теплоотдача к потоку Hg, движущемуся поперечно к шахматному трубному пучку, состоящему из 60 труб диам. 12,7 *мм*; в 13 трубках, размещенных по всему пучку, располагались нагревательные элементы. Т-ры этих труб, а также Hg измерялись медь-константановыми термопарами. Изучено влияние скорости потока, критерия Pr, смачивания поверхности нагревания, содержания газа в потоке Hg и расположения труб на средние коэф. теплоотдачи α. Охвачена следующая область изменения параметров: скорость потока 0,13—1,4 *м/сек*, $Re = (2 \div 20 \cdot 10^4$, $Pr = 0{,}014 \div 0{,}022$, т-ра Hg 40—120°. Установлено: 1) локальные значения α претерпевают 6-кратное изменение от лобовой до кормовой образующих трубы; 2) с увеличением Re и Pr α возрастают; 3) при отсутствии газа в потоке Hg не обнаружено влияния смачивания на α; 4) для смачиваемых поверхностей не обнаружено влияния содержания газа на α; 5) для несмачиваемых поверхностей присутствие газа в потоке Hg приводит к уменьшению α, а с увеличением Re влияние газа уменьшается; 6) при $Re = 8 \cdot 10^4$ α возрастает в первых 3 рядах и затем остается постоянным. При $Re > 8 \cdot 10^4$ α продолжает расти вплоть до 4-го ряда включительно. Вблизи стенки α сохраняет такое же значение, как и внутри пучка. Опытные данные обобщены ур-нием: $Nu = 4{,}03 + 0{,}228\ Pe^{0,67}$, в качестве определяющего размера в ур-нии принят наружный диаметр трубы. Сообщение I см. РЖМех, 1957, 5696. Р. А.

71045. **Теплоотдача в щелевидных каналах, изогнутых в виде плоского зигзага. Карасенко В. А.**, Изв. высш. учебн. заведений. Энергетика, 1958, № 3, 80—86

Исследовалась теплоотдача при нагревании воды, протекающей по длинному узкому каналу трапецеидального сечения, изогнутому в виде плоского плотного зигзага; канал был выполнен в алюминиевой плите и имел сечение 30×25×5 *мм*. Четвертую нагреваемую стенку образовывал плоский электрич. нагреватель. Изучалась зависимость коэф. теплоотдачи α от длины прямолинейного участка l при постоянном радиусе изгиба R и неизменном сечении канала с эквивалентным диаметром $d_э$, подсчитанным по полному периметру; испытаны 4 теплообменника, в которых $l/d_э = 13{,}8 \div 44{,}2$ и $R/d_э = 2{,}5$. Опыты проводились в области чисел $Re = 9 \cdot 10^3 \div 25 \cdot 10^3$, т-ра воды составляла 20—50°. Установлено, что изогнутость каналов сильно влияет на значение α: изгибы, с одной стороны, приводят к возникновению поперечной циркуляции жидкости и интенсифицируют теплообмен, с другой стороны, они препятствуют развитию турбулизации потока и это приводит к уменьшению интенсивности теплообмена. Эксперим. данные описываются ур-нием: $Nu_ж = [8{,}14(l/d_э)^{-0,338} - 1{,}77]\, Re_ж^{(0,322 + 0,002 l/d_э)} Pr_ж^{0,43} \times (Pr_ж/Pr_{ст})^{0,25}$, где критерии с индексом «ж» подсчитаны по значениям величин, взятых при средней т-ре жидкости, а с индексом «ст» — при средней т-ре стенки; в качестве определяющего размера принят $d_э$. Показано, что с увеличением Re процесс турбулизации и связанная с этим интенсификация теплообмена в прямых круглых трубах нарастает значительно быстрее, чем в изогнутых щелевидных каналах, поэтому последние могут быть признаны более эффективными только при значительной изогнутости каналов. А. Ровинский

71046. **Теплоотдача к воде в закритической области. Диккинсон, Уэлш** (Heat transfer to supercritical water. Dickinson N. L., Welch C. P.), Trans. ASME, 1958, 80, № 3, 746—752 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 29043.

71047. **Определение свойств, характеризующих свободную тепловую конвекцию жидкостей, методом нагретого медного шара. Боберг, Стерретт** (Determination of free convection heat transfer properties of fluids by transient response of a cooper sphere. Boberg J. E., Starrett P. S.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 5, 807—810 (англ.)

Предложен метод эксперим. определения свойств, характеризующих свободную тепловую конвекцию жидкостей, заключающийся в измерении скорости охлаждения нагретого медного шара, помещенного в исследуемую жидкость, и последующего определения коэф. теплоотдачи h. По экспериментально установленным значениям h находился комплекс $(Gr \cdot Pr L/ /\Delta T)^n$, определяющий тепловые свойства жидкостей. L — характерный линейный размер, ΔT — разность между т-рами поверхности шара и жидкости, n — показатель степени, равный $^1/_4$ для ламинарного движения и $^1/_3$ для турбулентного. Показано, что найденные значения этого комплекса хорошо согласуются с его величинами, вычисленными по известным физ. свойствам для воды, воздуха и ряда других в-в. Опыты проводились при свободной и вынужденной конвекции. Метод рекомендуется применять, в частности, для определения свойств жидких топлив и их смесей. Р. Артым

71048. **Теплоотдача в псевдоожиженных слоях. Вессер, Мардус** (Zum Wärmeübergang in Wirbelschichten. Wesser U., Mardus G.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 5, 332—335 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследованы коэф. теплоотдачи α от поверхности твердого тела, погруженного в псевдоожиженный слой (стеклянные шарики диам. 1—5,9 *мм* в воде). Определены также α при соприкосновении поверхности твердого тела с неподвижным фильтрующим слоем и чистой водой. Установлено, что величина α в псевдоожиженном слое меньше, чем в неподвижном. Движение шариков в псевдоожиженном слое не оказывает влияния на теплоотдачу от стенки аппарата к слою. С. Забродский

71049. **Теплообмен между твердыми частицами и газом в псевдоожиженной системе. Кабелла, Ди-Поджо, Массимилла** (Trasporto del calore tra il solido ed il gas in sistema fluidizzato. Cabella A., Di Poggio E., Massimilla L.), Calore, 1958, 29, № 4, 167—174 (итал.)

Отмечено, что процессы псевдоожижения приобретают все большее значение в хим. пром-сти. Обсуждены некоторые результаты опытов по теплообмену в псевдоожиженных системах твердые частицы — газ при различных скоростях псевдоожижающего потока газа и диаметрах твердых частиц. Рассмотрена зависимость интенсивности теплообмена от степени гомогенности псевдоожиженной системы.

Из резюме авторов

71050. **Теплообмен в потоке зернистого материала. Курочкин Ю. П.**, Инж.-физ. ж., 1958, 1, № 4, 3—9

Исследованы распределение скоростей и теплообмен при омывании горизонтальной трубы плотной массой зернистого материала (ЗМ). Опыты проводились с кварцевым песком с диаметром частиц до 3 *мм*, а также с 3 фракциями частиц каменного угля со средним размером частиц 0,3; 0,7; 0,15 *мм*. Исследования рас-

пределения скоростей, выполненные с помощью окрашенных слоев, показали, что перед трубой образуется зона пониженной скорости ЗМ, а непосредственно к трубе со стороны движения ЗМ примыкает зона неподвижного ЗМ, охватывающая приблизительно верхнюю треть всего периметра трубы. В нижней части трубы ЗМ отрывается от поверхности и там образуется воздушный мешок треугольной формы с углом при вершине $\sim 70°$. На движение ЗМ большое влияние оказывает его влажность φ. Коэф. теплоотдачи α увеличивается с ростом скорости угля v и уменьшением φ; резкое снижение α наблюдается при увеличении φ выше гигроскопич. влажности. При увеличении φ до насыщения α приобретает миним. значение. Опытные данные по теплоотдаче описываются ур-нием: $Nu = 0{,}022 \cdot Pe^{0{,}21} (d/\delta_{ср}) (\mu_0/\mu_0') (\tau_0/\tau_0')^{0{,}33}$, где $Nu = \alpha d/\lambda$, $Pe = v \cdot d/a$, a и λ — коэф. температуропроводности и теплопроводности ЗМ, d — диаметр трубы, $\delta_{ср}$ — средний диаметр частиц ЗМ, μ_0 и μ_0' — коэф. истинного трения для влажного и сухого ЗМ, τ_0 и τ_0' — величины начального напряжения сдвига для влажного и сухого ЗМ. Ур-ние применимо для труб с $d = 25 \div 75$ *мм* в области $Pe = 130 \div 5000$ для углей с $\delta_{ср} = 0{,}2 \div 0{,}35$ *мм* при $\varphi = 5 \div 60\%$. А. Ровинский

71051. Применение солнечной энергии для осуществления химических процессов. Бержерон, Йеллотт (Aspects chimiques de l'énergie solaire. Bergeron Paul-Jean, Yellott John I.), Chimie et industrie, 1958, 79, № 3, 271—282 (франц.; рез. англ., нем., исп.)

Рассмотрено современное состояние техники использования солнечной энергии (СЭ). Отмечено, что использование пластмасс и разработка удачных конструкций элементов для улавливания СЭ позволили построить рентабельные установки для проведения некоторых хим. процессов. Рассмотрены дальнейшие перспективы использования СЭ для энергетич. целей и хим. процессов. З. Хаимский

71052. К расчету теплообменных аппаратов. III. Рабинович Г. Д., Ж. техн. физ., 1958, 28, № 5, 1077—1083

Исследован процесс приближения к стационарному состоянию при теплообмене между прямоточно и противоточно движущимися теплоносителями, не обладающими внутренними источниками тепла. Решением дифференциального ур-ния теплообмена через перегородку между двумя жидкостями при их прямоточном и противоточном движении установлено распределение т-р теплоносителей в зависимости от времени τ, необходимого для установления стационарного состояния, и расстояния от входа в теплообменник x. Решения приведены для случая одномерного движения жидкостей, физ. параметры усреднены по длине теплопередающей поверхности, т-ры теплоносителей на входе предполагались постоянными. Для случая прямотока установлено, что т-ры теплообменивающихся жидкостей являются функцией только координаты x и не зависят от τ для всех сечений, удовлетворяющих условию $\tau - x/W > 0$, где W — скорость. При $W = W_m$ (W_m — меньшая из обеих скоростей) стационарный режим в выходном сечении аппарата устанавливается по истечении времени $\tau = l/W_m$, где l — длина теплопередающей поверхности. Предыдущие сообщения: РЖХим, 1956, 31390; РЖФиз, 1955, 16217. Р. Артым

71053. Теплообменники «труба в трубе». Кириллов Е. А., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1958, № 3, 31—35

Разработаны две конструкции секций теплообменника типа «труба в трубе»: однопоточные и с групповым размещением труб в распределительных коробках, особенно эффективные для работы с крекинг-остатками, вязкими, коксующимися и загрязненными продуктами. Для оребрения внутренних труб применяют прокат V-образного профиля, привариваемый по всей длине трубы на электросварочной контактной роликовой машине сплошным швом, или полосы из листовой стали, укрепляемые в выфрезерованных пазах трубы. Конструкции предусматривают легкость монтажа, быструю смену отдельных прокорродировавших внутренних труб и соединительных деталей. Секции могут собираться в теплообменники необходимых размеров. А. Ровинский

71054. Графический метод расчета конденсаторов для паро-газовых смесей. Брас (Polar diagrams speed cooler-condenser design. Bras G. H. P.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 2, 149—154 (англ.)

Изложен модифицированный метод расчета поверхностных конденсаторов для паро-газовых смесей, в котором для определения условий на границе раздела фаз применена диаграмма в координатах $\lg P - t$, исключающая необходимость последовательных приближений при решении расчетных задач (P — парц. давление недиффундирующего газа-носителя, t — т-ра). См. также РЖХим, 1957, 10605. Ю. Петровский

71055. Изменение состояния реального газа. Вейнберг Б., Холодильн. техника, 1958, № 2, 26—31 (рез. англ.)

Рассмотрено изменение свойств некоторых реальных газов, используемых в холодильной технике. Получено ур-ние для расчета т-ры конца сжатия реального газа по политропе с заданным показателем. Предложен графоаналитич. метод сравнения показателей политроп реального и идеального газов, дающих одинаковые т-ры в конце сжатия. Показано, что ур-ние для определения объемн. коэф. компрессора, получаемое из ур-ния политропы, справедливо как для идеальных, так и для реальных газов. Р. Артым

71056. Холодильный цикл при политропическом процессе сжатия. Минатоу Ититаро, Рэйто, Refrigeration, 1958, 33, № 364, 72—76 (японск.)

71057. Мощная холодильная установка. Харниш, Гопкинс (High capacity, low temperature refrigeration. Harnish J. R., Hopkins N. E.), Chem. Engng Progr., 1958, 54, № 4, 82—86 (англ.)

Описана мощная каскадная холодильная установка, предназначенная для охлаждения воздуха (В) до предельной т-ры —94°. Охлаждение В осуществляется в газоохладителе с помощью циркулирующего рассола, который проходит через испаритель и отдает воспринятое от В тепло фреону-13 ($CClF_3$), кипящему под соответствующим давлением (при т. кип. —105° давление равно 0,24 *ата*). Пары $CClF_3$ сжимаются турбокомпрессором и направляются в конденсатор, охлаждаемый кипящим фреоном-22 (CCl_2F_2) или фреоном-12 ($CHClF_2$), пары которого также сжимаются турбокомпрессорами и направляются в конденсатор, охлаждаемый водой. При т-ре испарения $CClF_3$, равной —101° холодопроизводительность установки составляет $Q = 3{,}6 \cdot 10^5$ *ккал/час*, а при т. исп. —72° величина $Q = 11{,}3 \cdot 10^5$ *ккал/час*. Установочная мощность электродвигателей турбокомпрессоров 3400 *квт*. Кол-во $CClF_3$ в установке составляет ~ 2500 *кг*; во избежание недопустимого повышения давления в аппаратах и коммуникациях, заполненных $CClF_3$, в те периоды, когда установка не работает, в систему включен ресивер диам. 3,2 *м* и высотой 10 *м*; благодаря этому давление в системе не может превысить 10,5 *ати* при нагревании $CClF_3$ даже до т-ры 38°. Установлена аппаратура для очистки хладагентов от загрязняющих примесей, проникающих через неплотности в процессе эксплуатации (воздух, влага). Работа установки автоматизирована. Ю. Петровский

71058. **Холодильные машины в химической промышленности. Бейтлер** (Kältemaschinen in der chemischen Industrie. Beutler Wolfgang), Kälte, 1958, 11, № 5, 177—180 (нем.)

71059. **Регенерация холодильных рассолов. Визент** (Regeneration von Kühlsole. Wiesent Johannes), Kälte, 1958, 11, № 4, 128, 131 (нем.)

71060. **Загрязняющие вещества в холодильных установках. Бодин** (Contaminants in refrigeration systems. Bodine D. H.), Canad. Refrig. and Air Condit., 1958, 24, № 4, 29—30 (англ.)

Рассмотрены основные причины загрязнения хладагента в установках, работающих на фреонах-12 и 22, и меры его предупреждения. Ю. Петровский

71061. **Теплоизоляция труб и вентилей. Купер** (Thermal insulation of pipes and valves. Cooper A.), World Refrig., 1958, 9, № 5, 37—42 (англ.)

Рассмотрены вопросы расчета и конструирования теплоизоляции трубопроводов и арматуры чешуйками из эназота, представляющего собой пористую разновидность эбонита. Приведены некоторые свойства эназота, указаны способы изготовления элементов изоляции и их монтажа. А. Ровинский

71062. **Расчет выпарных аппаратов с поднимающейся пленкой жидкости. Пеппер** (The design of climbing film evaporators. Pepper D.), Industr. Chemist, 1958, 34, № 398, 191—194 (англ.)

Приведены ур-ния для определения коэф. теплоотдачи при кипении жидкости, движущейся снизу вверх в вертикальной трубке при различных режимах. Для получения устойчивой поднимающейся пленки в трубке должна обеспечиваться высокая скорость пара (при кипении воды не ниже 10 *м/сек*), а расход жидкости должен в 3—5 раз превышать кол-во, которое необходимо для образования этого пара. Трубка должна быть достаточно длинной для того, чтобы обеспечить подведение необходимого тепла при небольших разностях т-р (рекомендуется разность т-р по толщине пленки не более 25°; для этого длина трубки должна быть приблизительно в 100 раз больше диаметра). Из верхней части трубки пары уносят капли жидкости, ∼95% которых имеют диаметр менее 20 μ; эффективное отделение таких капель достигается пропусканием влажного пара сквозь колонны с насадкой из стеклянной ваты или слоем жидкости. А. Ровинский

71063. **Выбор скорости циркуляции в выпарных аппаратах. Сорокин А. Ф.,** Пром. энергетика, 1958, № 5, 6—8

Экспериментально исследовалось влияние скорости побудительной циркуляции w, *м/сек*, на интенсивность теплообмена в выпарных аппаратах. Опыты проводились на стальных кипятильных трубках длиной 3 и 5 *м*, диам. 38 *мм*; в качестве кипящих жидкостей использовались вода и водн. ненасыщ. р-ры сахара, калийной и аммиачной селитры. Найдено, что для каждой тепловой нагрузки поверхности теплообмена q, *ккал/м²час*, существует определенное крит. значение скорости $w_{кр}$: при $w < w_{кр}$ теплообмен определяется исключительно условиями парообразования и коэф. теплоотдачи α, *ккал/м² час град*, практически не зависит от w; при $w > w_{кр}$ проявляются закономерности конвективного теплообмена и α зависит главным образом от w. С увеличением q значение $w_{кр}$ возрастает, вязкость р-ров не оказывает влияния на α. Получено эмпирич. ур-ние $w_{кр} = 5{,}2 \cdot 10^{-6}[p/(\gamma'\sigma)^{0,5}] \cdot [q/(r\gamma'')]^{0,875}$, где p — давление в аппарате, *ата*; σ и r — поверхностное натяжение, *кг/м*, и теплота парообразования жидкости, *ккал/кг*; γ' и γ'' — уд. веса жидкости и пара, *кг/м³*. А. Ровинский

71064. **Механический унос жидкости вторичным паром в выпарных аппаратах. Гельперин Н. И., Коган В. Б.,** Хим. пром-сть, 1958, № 2, 96—101

Рассмотрен процесс уноса жидкости при кипении в трубах, влияние конструкции и режима работы кипятильника на унос и предложен приближенный метод определения размеров парового пространства. Опыты проделаны на 2 трубчатых аппаратах с нагревательной рубашкой и выносным кипятильником паропроизводительностью до 11,2 *кг/час*. Выпаривались водн. р-ры солей и органич. жидкости. Визуальные наблюдения показали наличие 3 зон: I — зона кипения жидкости; II — зона подбрасывания жидкости и III — зона подбрасывания брызг, причем наиболее значительный унос происходит в результате подбрасывания жидкости за счет инжектирующего действия пара. Отделение капель происходит в зоне сепарации, лежащей над зоной II. Высота подбрасывания жидкости примерно пропорциональна объемн. напряжению поверхности испарения. Относительная скорость паров в жидкости практически не зависит от физ.-хим. свойств р-ров и, таким образом, динамич. высота уровня различных р-ров при прочих неизменных условиях одинакова. Установлена однозначная зависимость величины уноса от объемн. напряжения парового пространства выпарного аппарата V: с увеличением V унос вначале растет медленно, но после достижения крит. значения V_g быстро возрастает; в аппарате с замкнутым циркуляционным контуром $V_g = 10\,000$ *м³/м³* в час. Получены ур-ния для определения динамич. уровня жидкости и предельной высоты парового пространства, соответствующей границе между зонами подбрасывания больших капель жидкости и брызг. А. Р.

71065. **Об использовании электротермического эффекта в теплонасосных установках. Мартыновский В. С.,** Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти, 1957, 8, № 1, 3—11

В свете современного состояния техники полупроводниковых преобразователей тепла рассмотрены возможности использования электротермич. эффекта для создания тепловых насосов. А. Ровинский

71066. **Диффузия кислорода сквозь монослой. Линтон, Сатерленд** (The solution of oxygen through a monolayer. Linton M., Sutherland K. L.), Austral. J. Appl. Sci., 1958, 9, № 1, 18—23 (англ.)

При исследовании диффузии кислорода в перемешиваемую пропеллерной мешалкой и спокойную воду было обнаружено, что монослой гексадеканола не уменьшает заметно коэф. массопередачи при его значении 0,3—7 *см/час*, но сокращает скорость испарения на 25%. При поступлении струи воздуха из вертикальной трубки на середину поверхности воды, покрытой монослоем гексадеканола, коэф. массопередачи кислорода 6,7 ± 1,4 *см/час* уменьшается на 40%, а скорость испарения 1,30 ± 0,13 *см/день* сокращается на 29%. Предполагается, что монослой гексадеканола является не только перегородкой, препятствующей диффузии кислорода, но изменяет коэф. массопередачи для кислорода за счет изменения гидродинамич. свойств жидкости около ее поверхности. Воду, насыщенную кислородом, целесообразно хранить под тонким слоем гексадеканола. В. Герцовский

71067. **О расчете процессов массопередачи. Кафаров В. В.,** Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 5, 706—711

На основании представлений о развитой свободной турбулентности получены обобщенные ур-ния массопередачи в двухфазных потоках с учетом гидродинамич. взаимодействия фаз: $k_г d_э/D_г = B(W_г d_э/\nu_г)^a(\nu_г/D_г)^b(1+f)$; $k_ж d_э/D_ж = B_1(W_ж d_э/\nu_ж)^{a_1}(\nu_ж/D_ж)^{b_1}(1+f)$, где k — коэф. массоотдачи; W — скорость; $d_э$ — характерный линейный размер; D — коэф. диффузии; ν — кинетич. вязкость; B,

B_1, a, a_1, b, b_1 — константы; индексы «г» и «ж» соответствуют газу и жидкости; f — введенный автором фактор динамич. изменения поверхности, показывающий, во сколько раз увеличивается перенос в-ва за счет взаимодействия двухфазных потоков по сравнению с переносом в однофазном потоке при той же скорости. Значение f определяется ур-нием $f = A(L/G)^m(\gamma_г/\gamma_ж)^n(\mu_ж/\mu_г)^q$, где (L/G) — соотношение потоков жидкости и газа; γ — уд. вес; μ — вязкость; A, m, n, q — константы. Величина f должна рассматриваться как критерий гидродинамич. подобия двухфазных систем. В режиме свободной турбулентности в колонках с насадкой: $f = 5{,}9(L/G)^{0{,}337} \times (\gamma_г/\gamma_ж)^{0{,}187}(\mu_ж/\mu_г)^{0{,}0375}$. Показана применимость полученных результатов к расчету диффузионной аппаратуры работающей в различных условиях. Ю. Петровский

71068. Зависимость коэффициента массопередачи от средней движущей силы. Инацуми Хикодзи, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1958, **22**, № 2, 116—118 (японск.)

Исследован коэф. массопередачи при контактировании воздуха и воды в колонне со смоченными стенками. М. Гусев

71069. Массопередача к единичному шарику. Сато, Акэхата (Sato Kazuo, Akehata Takashi), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1958, **22**, № 2, 76—81 (японск.; рез. англ.)

Исследована массопередача к единичному шарику при электрохим. р-ции $Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e$, скорость которого определяется скоростью мол. диффузии ионов. Опыты проведены в вертикальной цилиндрич. колонне, в которой жидкость, содержащая указанные ионы, перемещалась сверху вниз, встречая на своем пути последовательно слой стеклянных шариков диам. 5 *мм* (высота слоя 30 *мм*), служащий для успокоения потока жидкости, опорную сетку, дополнительную успокоительную сетку, платиновый шарик диам. 1,66 или 2,74 *мм* (анод) и соосную колонне цилиндрич. платиновую сетку (катод). Во время опытов измерялась сила тока, проходящего между анодом и катодом, при различных условиях протекания жидкости. На основании измерения силы тока, обусловленного скоростью диффузии ионов, были определены коэф. массопередачи по ур-нию $k_f = i/(nFAc)$. В результате обработки опытных данных установлено ур-ние $Sh = 2{,}0 + 0{,}52Re^{0{,}54}Sc^{0{,}35}$. В ур-ниях обозначают: $Sh = k_f D_p/D$; $Re = D_p u_0/\nu$; $Sc = \nu/D$; k_f — коэф. массопередачи, *г-моль/см²сек* (разность конц-ий), i — сила тока, *а*; n — число электронов, участвующих в электрохим. р-ции ($n = 1$); $F = 96\,500$ *кулон/г-экв* — постоянная Фарадея; A — поверхность электрода, *см²*; c — конц-ия, *г-моль/см³*; D_p — диаметр платинового шарика, *см*; D — коэф. мол. диффузии, *см²/сек*; u_0 — линейная скорость жидкости в колонне, *см/сек*; ν — кинематич. вязкость, *стокс*. В. Герцовский

71070. Массопередача от слоя неподвижных частиц к пульсирующему потоку. Сироцука, Хонда, Оба (Shirotsuka Tadashi, Honda Naoshi, Oba Toshiro), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1958, **22**, № 1, 2—6 (японск.; рез. англ.)

Исследована массопередача от слоя цилиндрич. таблеток β-нафтола диам. 5—8 *мм*, помещенных в стеклянные колонны диам. 3,6 и 7,5 *см*, к установившемуся и пульсирующему потоку воды. Выведены безразмерные ур-ния, описывающие процесс массопередачи, в условиях установившегося и пульсирующего потоков. Из резюме авторов

71071. Массообмен при дистилляции с водяным паром в аппаратах пленочного типа. Раяло Г. Ю., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1957, А, № 128, 25 стр., илл.

Исследован массообмен при дистилляции с водяным паром в колоннах диам. 22—38 *мм*, высотой l 0,8—2,5 *м* со смоченными стенками. Дистилляции подвергались толуол, ксилол, анилин, нитробензол, скипидар, а также двухкомпонентные смеси, образованные летучим и практически нелетучим в-вами. Исходная смесь поступала в колонну сверху при т-ре кипения. Установлено, что массопередача в пленочных колоннах при дистилляции с водяным паром описывается эмпирич. критериальным ур-нием: $Ki = 0{,}19\ Re_п^{0{,}8} Pr^{0{,}3}(d/l)^{0{,}45}$, где $Ki = Kd/D_п$; K — коэф. массопередачи, *кг/м² час* (*кг/м³*); d — диаметр колонны, *м*; $D_п$ — коэф. диффузии дистиллируемого в-ва в паровой фазе, *м²/час*; $Re_п = W_{ср} d\gamma_п/(g\mu_п)$; $W_{ср}$ — средняя скорость паров, *м/сек*; $\gamma_п$ — уд. вес паров, *кг/м³*; $g = 9{,}81$ *м/сек²*; μ — вязкость паров, *кг сек/м²*; $Pr = 3600\ \mu_п g/(\gamma_п D_п)$. Ур-ние справедливо в пределах: $\Gamma > 7$; $0{,}6 < Pr < 1{,}4$; $35 < l/d < 100$; $150 < Re_п < 16\,000$, где Γ — кол-во жидкости, стекающей из колонны, отнесенное к единице длины периметра, *кг/м час*. Ур-ние применимо также к бинарным смесям с относительно большим содержанием легколетучего компонента, так как при этом сопротивление переносу на стороне жидкости пренебрежимо мало. Приведены ур-ния для вычисления средней движущей силы при дистилляции в различных условиях Ю. П.

71072. Теория ректификации и определение эффективности ректификационных колонн. Местрес (Théories de la distillation fractionnée et mesure de l'efficacité des colonnes rectificatrices. Mestres R.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1958, **55**, № 5, 370—376 (франц.)

Обзор. Библ. 17 назв. В. Герцовский

71073. Краткий аналитический метод расчета числа теоретических тарелок (ступеней разделения) для ректификации двойных смесей. Михайловский Б. Н., Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1958, № 2, 392—397

Предложен приближенный метод расчета числа теоретич. тарелок при непрерывной ректификации идеальных бинарных смесей, основанный на предположении, что единственной причиной, снижающей эффективность разделения (по сравнению с ректификацией в условиях полного возврата флегмы), является неравенство потоков контактирующих фаз. Число теоретич. тарелок в концентрационной секции колонны (n) вычисляется по ур-нию: $[x/(1-x)]_D = [x/(1-x)]_F\{[R/(R+1)]\alpha_y\}^n$, а в отгонной секции ($m$): $[x/(1-x)]_F = [x/(1-x)]_W\{\alpha_u\ D(R+1)/[D(R+1)+W]\}^m$. Общее число тарелок $N = n + m$. Здесь: x — содержание легколетучего компонента, мол. доли; α_y, α_u — относительная летучесть при средней т-ре в концентрационной и отгонной секциях колонны; R — флегмовое число; D — кол-во дистиллята, моль/час; W — кол-во нижнего продукта, моль/час; индексы F, D, W соответствуют исходной смеси, дистилляту и нижнему продукту. Результаты расчетов по приведенным ур-ниям сопоставлены с результатами расчетов по другим методам и отмечено удовлетворительное их соответствие. Ю. Петровский

71074. Рекуперация тепла в ректификационных установках нефтяной промышленности. Ридигер (Wärmerückgewinn bei Destillationsanlagen der Erdölindustrie. Riediger B.), Dechema Monogr., 1956, 28, № 363—391, 87—108 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 73823.

71075. Герметичность дистилляционных, очистительных и обезвоживающих аппаратов. Мелихар (Netěsnost destilačních, rafinačních a odvodňovacích

přístrojů. Melichar Bohuslav), Kvasný průmysl, 1958, 4, № 3, 57—60 (чешск.; рез. русск., нем.)

71076. **Теория экстрактивной дистилляции несмешивающимися растворителями. Робу** (O teorie a extracţiei diferenţiale cu solvenţi inmiscibili. Robu I. V.), Rev. chim., 1957, 8, № 1, 6—11 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассмотрен процесс экстрактивной дистилляции, осуществление которого целесообразно при малой растворимости экстрагируемого в-ва в экстрагирующем р-рителе. Выведено дифференциальное ур-ние, описывающее этот процесс, и показаны методы его интегрирования. Введено понятие об эффективности экстракции и показано, что она зависит от дисперсности экстрагирующего р-рителя и интенсивности перемешивания. Теоретич. выводы подтверждены результатами опытов по экстракции анилина из воды бензолом. З. Хаимский

71077. **Избирательная абсорбция сероводорода растворами карбонатов. Гарнер, Лонг, Пеннелл** (The selective absorption of hydrogen sulphide in carbonate solutions. Garner F. H., Long R., Pennell A.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 5, 325-336 (англ.)

Изучалось поглощение H_2S из его смеси с CO_2 и N_2 при отношении $CO_2 : H_2S = 30 : 1$ водн. р-рами K_2CO_3 и Na_2CO_3. Поглощение проводилось в колонне со смоченными стенками и в колонне со смоченными дисками. Опыты проводились при т-ре р-ра 15—68°, конц-ии р-ра 0,203—1,94 н., конц-ии H_2S в поступающем газе 0,53—1,95 об. %. Найдено, что с увеличением плотности орошения селективность поглощения уменьшается; она увеличивается при увеличении скорости газа и слегка увеличивается при возрастании конц-ии р-ра Na_2CO_3 более 1,2 н. конц-ия H_2S в газе не влияет на селективность поглощения при условии, что конц-ия $H_2S > 1{,}3\%$; при меньших конц-иях селективность уменьшается с уменьшением конц-ии H_2S. Установлено, что поверхность контакта в колонне со смоченными стенками может быть вычислена точнее, чем в колонне со смоченными дисками, несмотря на образование ряби на поверхности жидкости в колонне со смоченными стенками. В. Герцовский

71078. **Скрубберный процесс абсорбции углекислоты раствором поташа. Плит И. Г.**, Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 2, 186—191

Исследовано влияние различных факторов на кинетику абсорбции CO_2 р-ром K_2CO_3 в скруббере диам. 25,5 *мм* с насадкой из колец $8 \times 8 \times 2$ *мм* при высоте насадки 465 *мм*. Определены значения констант пропорциональности в ур-ниях для частных коэф. абсорбции $K_ж$ и $K_г$; даны зависимости $K_ж$ от скорости и физ. свойств жидкости, а $K_г$ от физ. свойств газа, константы Генри, конц-ии CO_2 в газе, т-ры, конц-ии р-ра K_2CO_3 и относительной скорости фаз. Рассмотрено влияние этих факторов, совместное действие которых определяет скорость процесса, на общий коэф. абсорбции K и емкость р-ра. Г. Рабинович

71079. **Установка для осушки воздуха адсорбентом в псевдоожиженном состоянии. Кокс** (A fluidised adsorbent air-drying plant. Cox M.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1958, 36, № 1, 29—42 (англ.)

Исследован процесс осушки воздуха в колонне псевдоожиженным гранулированным силикагелем (С) в виде сферич. частиц диам. 3,28—4,75 *мм*. При измерении гидравлич. сопротивления псевдоожиженного слоя установлено, что чем выше сопротивление опорных решеток, тем лучше распределение воздуха по сечению слоя. Для удовлетворительной работы колонны шаг между отверстиями опорной решетки должен быть не более 11 *мм*, а высота колонны в 2—3 раза больше толщины слоя в состоянии покоя. Образование воздушных пузырей внутри слоя и струй с пониженным содержанием твердой фазы наблюдалось при высоте неподвижного слоя, приблизительно равной диаметру. Поглотительная способность С измерялась на установке, в которой сорбент циркулировал между осушительной колонной и реактиватором, где нагревался в токе горячего воздуха до 120°; влагосодержание С до и после колонны определялось анализом отбираемых проб. Опыты проводились при т-ре С в зоне осушки 24—38°, высоте слоя 75—500 *мм* и скорости воздуха $w = 1{,}6$—$2{,}5$ *м/сек*. По результатам измерения влажности воздуха до и после слоя рассчитывался коэф. массопередачи, отнесенный к единице объема слоя $h_m\,a$, где h_m — коэф. массопередачи на единицу поверхности, a — уд. поверхность С. Не замечено систематич. изменений $h_m a$ в зависимости от влажности воздуха; с возрастанием высоты слоя $h_m a$ падает. Определялась механич. прочность С при работе в псевдоожиженных слоях; величина потерь относилась к 100 час. работы в данном режиме; при $w = 2{,}3$ *м/сек* потери С составляют 0,45%, а при $w = 3{,}05$ *м/сек* эти потери возрастают до 1,3%. Приведена схема опытной установки, состоящей из осушительной колонны с 5 тарелками, реактиватора и 2 подъемников для С, который подается в верхнюю часть колонны и перетекает с одной тарелки на нижележащую; площадь тарелок 0,372 $м^2$, расход воздуха $G = 5{,}45$ *кг/сек*. На этой установке при разности давл. 0,126 *ата* влагосодержание воздуха уменьшалось примерно в 6 раз. Оптимальная высота слоя С на тарелке 150—200 *мм*. А. Ровинский

71080. **Скорость массопередачи при ионообмене. Селк, Бард, Пастернак, Адитья** (Mass transfer rates in ion exchange. Selke W. A., Bard Y., Pasternak A. D., Aditya S. K.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 4, 468—470 (англ.)

Проведено исследование по определению коэф. массопередачи и коэф. диффузии в жидкой фазе и в ионообменной смоле при обмене ионов Cu — H и Ag — H на смоле, представляющей собой сульфированный полистирол с размерами частиц 0,5 *мм*. Опыты проводились со слоями смолы малой высоты, в пределах которой в ур-ниях массопередачи и материального баланса с достаточной точностью могла использоваться средняя конц-ия. Данные опытов обработаны в виде зависимости $j = (k_L \varepsilon / G)[\mu / \rho_L D_L)]^{0,58}$ от $\mathrm{Re} = d_p G \rho_L / \mu\varepsilon$, где k_L — коэф. массопередачи, *мг-экв/сек* $см^3$ (*мг-экв/*$см^3$); ε — свободный объем, $см^3/см^3$; G — скорость жидкости, *см/сек*; μ — вязкость, *г/см сек*; ρ_L — уд. вес, *г/*$см^3$; D_L — коэф. диффузии, $см^2$*/сек* и d_p — диаметр частиц смолы, *см*. Показано, что в координатах $j - f(\mathrm{Re})$ опытные точки удовлетворительно ложатся на одну кривую. На основании результатов исследования рекомендуется следующий метод расчета процесса ионообмена. Слой смолы делится на ряд слоев малой высоты. Задаются зависимостью конц-ии ионов на поверхности смолы $\overline{q_i}$ от времени t для самого верхнего слоя смолы. С помощью этой зависимости рассчитывают конц-ию ионов в смоле q (*мг-экв/г*) и производную этой конц-ии по времени. Затем по ур-нию материального баланса $v(c_н - c_к) = W dg/dt$ рассчитывается конц-ия жидкой фазы на выходе из рассматриваемого тонкого слоя смолы $c_к$ *мг-экв/*$см^3$ (V — объемный расход жидкости, $см^3$*/сек*, $c_н$ — начальная конц-ия жидкости, *мг-экв/*$см^3$ и W — вес смолы в слое, *г*). По найденному значению $c_к$ определяется средняя конц-ия $c_{ср}$, с помощью которой по графику, приведенному в статье, определяется величина $k_L S$ (S — уд. поверхность смолы, $см^2/г$). Далее по ур-нию $dq/dt = k_L S(c_{ср} - c_i)$ находится

конц-ия жидкой фазы на поверхности смолы c_i, *мг-экв/см*^{3}. Найденная по кривой равновесия конц-ия ионов на поверхности смолы должна соответствовать конц-ии c_i и быть равна принятому значению $\bar{q_i}$. В случае необходимости задаются новым значением q_i и расчет повторяется. Для каждого последующего слоя смолы расчет производится аналогичным образом. В. Коган

71081. **Мембранные перегородки — ионообмен. Уингер** (Membrane processes — ion exchange. Winger Alvin G.), Chem. Engng Progr., 1957, **53,** № 12, 606—612 (англ.)

Рассмотрена диффузия в газовой фазе, диализ, разделение р-ров ультрафильтрованием, фильтрование сквозь ионообменные перегородки, электродиализ. А. Ровинский

71082. **Разделение веществ посредством распределения их между двумя жидкими фазами. Мецш** (Die Trennung von Substanzen durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen. Metzsch F.-A. v.), Dechema Monogr., 1956, **27,** № 332—362, 19—31 (нем.)

71083. **Изучение работы экстракционных колонн и методы их расчета. Хонда Наоси,** Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1958, **22,** № 1, 59—63 (японск.)

71084. **Исследование основных характеристик работы струйного экстрактора и сравнительная эффективность экстракторов. Кафаров В. В., Жуковская С. А.,** Ж. прикл. химии, 1958, **31,** № 3, 376—386

Исследовалась гидродинамика струйных смесителей и массопередача при проведении в них процесса экстракции. Для случая однофазного потока жидкости на основании опытных данных получены следующие ур-ния, описывающие гидродинамику струйного смесителя: $\mathrm{Eu}[Ld_{\text{вн}}/(d'_{\text{вн}})^2]^{0,74} = 2{,}35/\mathrm{Re}^{0,264}$ при $\mathrm{Re} < 14\,000$ и $\mathrm{Eu}[Ld_{\text{вн}}/(d'_{\text{вн}})^2]^{0,74} = 1{,}85$ при $\mathrm{Re} > 14\,000$, где $\mathrm{Eu} = h_{\text{п}}\, g/w_{\text{с}}^2$ — критерий Эйлера; $\mathrm{Re} = w_{\text{с}} d_{\text{вн}}\gamma/g\mu$ — критерий Рейнольдса, $h_{\text{п}}$ — потери напора в эжекторе, *м*; γ — уд. вес рабочей жидкости, *кг/м*^{3}; $W_{\text{с}}$ — скорость истечения рабочей жидкости из сопла, *м/сек*; $d_{\text{вн}}$ — диаметр выходного отверстия сопла, *м*; μ — вязкость рабочей жидкости, *кг сек/м*^{2}; $d'_{\text{вн}}$ — диаметр камеры смешения на входе, *м*; L — длина камеры смешения, *м*, и g — ускорение силы тяжести, *м/сек*^{2}. Полученные результаты показывают, что при $\mathrm{Re} > 14000$ Eu не зависит от Re. При постоянном расходе рабочей жидкости и изменении расхода подсасываемой жидкости от нуля до его предельного значения перепад давления отличается не более чем на 10% от величины, получающейся при отсутствии подсоса. Зависимость предельного коэф. подсоса $q_{\text{пр}} = V_{\text{п}}/V_{\text{р}}$ ($V_{\text{п}}$ и $V_{\text{р}}$ — расходы подсасываемой и рабочей жидкости, *л/час*) от конструктивных размеров эжектора и физ. свойств системы выражается ур-нием: $q_{\text{пр}} = [F_1/F_2 - F_3)]^{0,5} \times \gamma_{\text{п}}/\gamma_{\text{ба}})^{0,5}[d_D - d'_{\text{вн}})/L] = 2{,}62\, v_{\text{р}}^{-0,586}$, где F_1, F_2 и F_3 — площади поперечного сечения выходного отверстия сопла, начального сечения камеры смешения и сопла по его наружному диаметру, $\gamma_{\text{п}}$ и $\gamma_{\text{ба}}$ — уд. веса подсасываемой жидкости и бутилацетата и d_D — диаметр камеры смешения на выходе, *м*. Для гидродинамич. расчета струйного экстрактора построена номограмма, с помощью которой можно определить основные размеры экстрактора. Результаты опытов по определению к.п.д. экстрактора η, выражающего отношение фактич. изменения конц-ии к отвечающему состоянию равновесия, показывают, что при достаточной скорости рабочей жидкости $\eta = 100\%$ для всех исследованных систем при любых значениях $V_{\text{п}}$. При менее интенсивных режимах истечения рабочей жидкости η с увеличением $V_{\text{п}}$ увеличивается до некоторого предела, после чего наблюдается некоторое его уменьшение. Приводятся сравнительные данные об эффективности экстракторов различных конструкций. Из этих данных следует, что по своей эффективности струйный экстрактор сопоставим с экстракторами типа Подбельняка и Лувеста. В. Коган

71085. **Расчет противоточной экстракции в системе твердое тело — жидкость при медленном растворении или одновременно протекающем процессе адсорбции. Затлер-Дорнбахер** (Berechnung der Gegenstromextraktionen fest/flüssing für langsam verlaufende Lösungsvorgänge oder bei gleichzeitigen Adsorptionsvorgängen. Sattler-Dornbacher Erich), Chem. Ingr-Techn., 1958, **30,** № 1, 14—18 (нем.; рез. англ., франц.)

Расчет производится в треугольной диаграмме, вершины которой соответствуют чистому р-рителю, экстрагируемому компоненту и твердому в-ву. Данные о скорости растворения, необходимые для расчета, определяются экспериментально в условиях, аналогичных существующим в рассчитываемой установке. Через определенные промежутки времени определяются составы твердой фазы и экстракта при постоянном отношении кол-в исходного твердого тела и р-рителя. В случае адсорбции экстрагируемого в-ва на поверхности твердого тела для расчета необходима изотерма адсорбции, которая определяется путем смешения нескольких порций твердого тела с разными кол-вами р-рителя. По полученным данным строятся используемые для расчета кривая изменения состава твердой фазы в зависимости от состава экстракта, а также кривая, выражающая изменение состава экстракта во времени. Требуемое число ступеней контакта определяется ступенчатым построением между прямой линией, соответствующей смесям экстрагируемого в-ва и р-рителя, и кривой, выражающей зависимость равновесных составов твердой фазы от состава экстракта. В. Коган

71086. **Экспериментальное исследование внешнего тепло- и массообмена в процессе сушки материалов. Смольский Б. М.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 11, 137—176

Изучался тепло- и массообмен у поверхности материала в процессе конвективной сушки потоком горячего газа. Взаимное влияние тепло- и массообмена исследовалось путем одновременного определения полей т-ры и влажности среды в пограничном слое у поверхностей «влажного» и «сухого» образцов одинакового размера из древесных пород, глины, хлебопекарных дрожжей, обожженного кирпича, а также хлопчатобумажных тканей, бумаги и картона, натянутых на проволочные рамки. «Влажные» образцы представляли собой параллелепипеды разного размера, которые изготавливались так, что контакт материала с агентом сушки (воздухом) происходил только через открытую поверхность, обращенную вверх. В качестве «сухих» образцов применялись охлаждаемые водой медные коробки, которые сверху покрывались исследуемым материалом и хорошо высушивались. Опыты показали, что при увеличении скорости движения воздуха v уменьшается толщина термич. пограничного слоя δ и увеличивается коэф. теплоотдачи α, который остается неизменным при разных т-рах поверхности и среды. При теплообмене, осложненном испарением, появляется дополнительный градиент давления, способствующий движению сухого воздуха к поверхности испарения, что интенсифицирует теплообмен; при прочих равных условиях α у мокрых поверхностей всегда больше, чем у сухих на 20—40%; разница тем больше, чем меньше относительная влаж-

ность воздуха. С увеличением длины образца толщина пограничного слоя δ в направлении потока воздуха увеличивается и α соответственно уменьшается. Сравнение основных показателей тепло- и массообмена в процессе сушки капиллярно-пористых и колл. тел показало, что в последнем случае при прочих равных условиях δ больше и коэф. массообмена существенно ниже. А. Ровинский

71087. **Симпозиум «Сушка в пищевой промышленности». К расчету сушилок, в частности при сушке в толстом слое. Спренгер** (Symposion «Trocknen in der Lebensmittelindustrie». Vorschlag für die Berechnung von Trocknern, insbesondere von Darren. Sprenger J. J. I.), Ingenieur (Nederl.), 1957, **69**, № 7, Ch.27—Ch.35. Discuss., Ch.35—Ch.36 (нем.)

Приводятся эмпирич. ур-ния для расчета скорости тепло- и влагообмена между влажным материалом и нагретым воздухом при прямоточной сушке в тонком и толстом слоях. А. Емельянов

71088. **Метод ступенчатой сушки тонких цилиндрических изделий. Дмитриев Э. М., Бутягин П. Ю.**, Теплоэнергетика, 1958, № 5, 65—68

Для ускорения процесса сушки при сохранении необходимого качества изделий предложен метод ступенчатой сушки нагретым воздухом, заключающийся в непрерывном чередовании кратковременной сушки с более длительным периодом выравнивания влагосодержания. Метод разработан применительно к тонким цилиндрич. изделиям (напр., карандашным стержням). Ступенчатая сушка может быть осуществлена в полом барабане с отверстиями на боковой поверхности, через которые продувается нагретый воздух. Высушиваемые изделия укладываются в барабане вдоль его оси. При медленном вращении барабана изделия перекатываются и попадают то на поверхность — в зону интенсивной сушки, то, уходя вглубь, в зону выравнивания влагосодержания. Ступенчатую сушку выгодно проводить, когда критерий Био велик, т. е. при достаточно малом коэф. влагопроводности по сравнению с коэф. влагообмена. Когда Bi < 0,1, скорость ступенчатой сушки очень мала. Процесс сушки карандашных стержней по ступенчатому методу сокращается до 0,5—2 суток вместо 4—12 суток по обычному методу. Т. Колач

71089. **Использование данных по теплообмену для расчета сушилок, работающих за счет продувки воздуха через слой материала. Славянов Ю. Н.**, Тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та, 1958, вып. 4, 44—48

Выведено ур-ние для определения необходимой площади противней в зависимости от толщины слоя высушиваемого материала и размера его частиц. А. Ровинский

71090. **Измельчение. Райли** (Size reduction. Riley R. V.), Chem. and Process Engng, 1958, **39**, № 6, 219—222 (англ.)

Обзор. Библ. 114 назв. В. Герцовский

71091. **Применение радиоактивных изотопов и электронных микроскопов при изучении процессов измельчения. Хюттиг** (Die Anwendung von radioaktiven Isotopen und der Elektronenmikroskopie auf das Studium der Zermahlungsvorgänge. Hüttig G. F.), Dechema Monogr., 1956, **27**, № 332—362, 160—174 (нем.)

71092. **Номограмма для определения объема жидкости в конических сосудах. Перчас** (Volume of liquid in a cone. Purchas D. B.), Brit. Chem. Engr, 1958, **3**, № 6, 332 (англ.)

71093. **Номограмма для определения объема жидкости в горизонтальных цилиндрических сосудах с выпуклыми днищами. Ингриш** (Nomogram k určení dílčích obsahů ležatých válcových nádob kruhového průřezu a s hluboce klenutými dny. Ingrisch Bedřich), Chem. průmysl, 1958, **8**, № 4, 194 (чешск.)

71094. **Номограммы для определения количества жидкости в горизонтальных цилиндрических резервуарах с плоскими или выпуклыми днищами. Дарре** (Abaques pour le jaugeage rapide des réservoirs cylindriques à fonds plats ou bombés. Darré M.), Génie chim., 1958, **79**, № 2, 52—55 (франц.; рез. англ., исп.)

71095. **Номограмма для определения внутренней боковой поверхности горизонтального цилиндрического резервуара, соприкасающегося со слоем жидкости данной высоты. Ингриш** (Nomogram pro výpočet plochy části pláště ležatých válcových nádob s kruhovým průřezem v závislosti na výšce hladiny. Ingrisch Bedřich), Chem. průmysl, 1958, **8**, № 5, 248—249 (чешск.)

71096 К. **Тепловое излучение. Пепперхофф** (Temperaturstrahlung. Pepperhoff Werner. (Wiss. Forschungsber. Naturwiss. Reihe, 65). Darmstadt, Dietrich Steinkopff, 1956, XI, 281 S., ill.) (нем.)

71097 П. **Плавающее устройство для регулирования процесса в псевдоожиженных системах газ — твердое тело. Суини, Матесон** (Floating control for fluidized solids system. Sweeney William J., Matheson George L.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2741546, 10.04.56

Описано устройство для предотвращения уноса твердых частиц потоком газа, уходящего из псевдоожиженного слоя (ПС). Устройство состоит из полого кольца, изготовленного из алюминия или других легких материалов, и установленных над кольцом пылеотбойных конич. перегородок. Устройство, находящееся на поверхности ПС, перемещается по мере изменения степени расширения ПС. Это позволяет увеличить скорость газа и степень расширения ПС без заметного увеличения уноса твердых частиц потоком газа. В. Герцовский

71098 П. **Устройство для нагревания жидкостей. Уосп** (Fluid heaters. Wasp Edward J.). Пат. США 2789521, 23.04.57

Для регулирования т-ры жидкости, протекающей по трубкам в печи с радиационным источником тепла, между трубками и источником тепла устанавливают тонкие плоские экраны. Посредством поворачивания этих экранов вокруг оси рукоятками, расположенными вне печи, увеличивают или уменьшают кол-во лучистой энергии, поступающей от источника тепла к трубкам. А. Ровинский

71099 П. **Метод контактирования твердых частиц с жидкостью. Гишлер, Матхур** (Method of contacting solid particles with fluids. Gishler Paul Ernest, Mathur Kishan B.) [National Research Council]. Пат. США 2786280, 26.03.57

Предлагается новый метод контактирования жидкости с твердыми частицами в струе, образующейся по оси вертикального аппарата с конич. днищем, в который через нижнее отверстие, закрытое решеткой, с высокой скоростью подается жидкость. Центральная струя имеет низкую конц-ию твердых частиц и быстро поднимается вверх, причем диаметр ее по высоте практически не меняется. В струе проходит 0,5—0,25 от всей жидкости, остальная часть жидкости поддерживает частицы в подвижном состоянии и облегчает их движение вниз вблизи стенок. Для нормальной работы аппарата угол α при вершине конич. днища должен составлять: при диаметре цилиндра $d_c = 0{,}3$ *м* $\alpha = 85°$ и при $d_c = 0{,}6$ *м* $\alpha = 45°$. Для каждой пары «твердый материал — жидкость» должны быть определены оптимальный диаметр отверстия d_i

и максим. высота слоя, при превышении которой образование струи не происходит. Предлагается ур-ние для расчета миним. линейной скорости воздуха $V_l = k(d_p d_c/d_l^2)[2gl(\rho_s - \rho_f)/\rho_f]^{0,5}$, где d_p — диаметр частиц, l — высота слоя, ρ_s и ρ_f — плотность твердых частиц и жидкости, $g = 9{,}81$ *м/сек*^{2}, $k = 0{,}46$ для сферич. частиц и $k = 0{,}28$ для частиц иной формы. Метод может быть применен для сушки сыпучих тел, напр. зерна, воздухом. А. Ровинский

71100 П. Установка для контактирования твердых тел с жидкостями. Шабейкер (System for contacting solids and liquids. Shabaker Hubert A.) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2731424, 17.01.56

Описана установка для непрерывного контактирования гранулированных твердых частиц с жидкостями, которая состоит из нескольких последовательно соединенных вертикальных цилиндрич. аппаратов (А). Частицы поступают сверху в 1-й А, образуя в верхней его части конус с естественным углом откоса, далее опускаются вниз и по наклонным трубам, вваренным в днище А, ссыпаются в закрытый сосуд, расположенный соосно под А и имеющий форму усеченного конуса, сужающегося книзу. В верхнюю часть этого же сосуда из 2-го А поступает жидкость, которая поднимается по трубкам в А и, двигаясь противотоком по отношению к частицам, вступает с ними в контакт. Жидкость вместе с газами, образующимися при контактировании, удаляется из верхней части А. Внутри А по его оси установлена труба, нижний конец которой опущен примерно до середины в конич. сосуд. В нижнюю часть последнего насосом нагнетается жидкость, которая, двигаясь по трубе вверх, увлекает за собой гранулированные частицы, которые далее ссыпаются во 2-й контактный А аналогичной конструкции. Из последнего А суспензия поступает в наклонный решетчатый желоб, под которым установлен сборник жидкости. В этот же сборник поступает свежая жидкость на контактирование. Гранулированный материал по желобу ссыпается в приемный бункер. В нижней части А установлено распределительное кольцо, в которое направляется охлаждающая жидкость при проведении экзотермич. р-ций. Описанная система используется, в частности, при обработке глинозема H_2SO_4 с последующей промывкой в произ-ве катализаторов для ряда процессов, связанных с конверсией углеводородов. Б. Сумм

71101 П. Хранение летучих жидкостей. Эрс (Storage of volatile liquids. Ayres Elwyn C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2790307, 30.04.57

Для уменьшения испарения летучих жидкостей в жаркие дни хранилище, расположенное на поверхности земли, снабжается насосом, который забирает жидкость со дна хранилища, где она более холодная, и подает ее через распылители на верх хранилища для охлаждения пространства над жидкостью. Скорость и продолжительность циркуляции жидкости может регулироваться автоматически в соответствии с изменением давления в хранилище. В холодные ночи циркуляция жидкости может предотвратить образование в хранилище вакуума. С. Крашенинников

См. также: Теплопроводность 69953, 70189. Вязкость жидкостей 69961. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающих производств 72013. Оборудование из винилового пластика 72442. Насосы 71159. Фильтры 71242, 72676. Смешение пастообразных материалов 72110. Разрушение пены 72160. Конденсатоотводчики 71126. Теплообменники 72674. Диффузия в жидкостях 69968. Дистилляция 70689, 72018. Насадочная колонна 70721. Дозатор для жидкости 70690. Трубопроводы из пластмасс 71193, 72425

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

71102. Автоматизация на заводах средней и малой мощности. Зейдеман (Was geht die Automatisierung den mittleren und kleineren Betrieben an? Seidemann A.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1957, 8, № 3, 79—81 (нем.)

Рекомендуются автоматич. регистрация и регулирование производственных процессов, автоматич. включение и отключение агрегатов. Отмечается необходимость подготовки квалифицированных специалистов для управления автоматикой. П. Беренштейн

71103. Техника регулирования процессов. Некоторые решения. Джеймс (Control systems engineering some solutions. James Edward W.), Chem. Engng Progr., 1958, 54, № 3, 45—48 (англ.)

Для получения наилучших результатов при регулировании процессов необходимо не обходить, а использовать динамич. свойства объекта регулирования. Для изучения свойств процесса необходимо применять счетно-решающие устройства, начиная со стадии опытной установки. При этом возможна автоматич. обработка данных исследований. Применение моделирующих устройств позволяет не только наблюдать поведение процесса при разных условиях, но и обучать персонал для обслуживания будущего процесса, так как моделирующая установка позволяет создавать такие режимы, которые в действительных условиях трудно получить. Эти установки позволяют также воспроизводить конъюнктуру рынка, сезонные колебания, изменения цен, качества сырья и т. п. И. Ихлов

71104. Анализ устойчивости и регулирования химических реакторов. I. Возможности местного регулирования с совершенным и несовершенным механизмом регулирования. II. Пропорциональное регулирование. III. Принципы программирования. Эрис, Амундсон (An analysis of chemical reactor stability and control. I. The possibility of local control, with perfect or imperfect control mechanisms. II. The evolution of proportional control. III. The principles of programming reactor calculations. Some extensions. Aris Rutherford, Amundson Neal R.), Chem. Engng Sci., 1958, 7, № 3, 121—131; 132—147; 148—155 (англ.; рез. нем., франц.)

I. Используя определение скорости хим. р-ции и составляя ур-ния материального и теплового балансов, авторы выводят дифференциальные ур-ния хим. реактора в общем случае. Рассматривается вопрос линеаризации этих ур-ний. Кратко излагается метод фазового пространства. Проводится анализ устойчивости линеаризованных систем регулирования т-ры и конц-ии в хим. реакторах с пропорциональным воздействием, интегральным и по производным. Рассматриваются системы без запаздывания и с запаздыванием. Библ. 12 назв.

II. Детальный анализ систем пропорционального регулирования хим. реакторов методом фазового пространства.

III. Два примера программирования. Двухпозиционное регулирование хим. реакторов и случай нескольких реакторов, включенных последовательно, в каждом из которых идет одновременно несколько р-ций. Б. Вольтер

71105. Некоторые замечания по автоматическому регулированию двухступенчатых холодильных установок. Лоренцен (Some comments on the automatic control of two-stage refrigerating plants. Lo-

rentzen Gustav), Mod. **Refrig.**, 1957, **60**, № 715, 422—428, 430 (англ.)

71106. **Автоматизация и ее возможности применительно к керамической промышленности. Стедем** (Automation. Its possibilities in the clay industries. Stedham M. E. C.), Clay Prod. J. Australia, 1957, 25, № 1, 5, 7, 9, 11, 13; № 2, 21, 23, 25, 27, 29 (англ.) См. РЖХим, 1958, 18275.

71107. **Применение программного регулирования к периодическим печам с нижней тягой. Джонс** (The application of programme control to stoker fired intermittent round downdraught kilns. Jones J. Michael), Claycraft, 1957, **30, № 7, 357—367 (англ.)** Возможности автоматич. регулирования периодич. печей в керамич. пром-сти. Некоторые результаты исследования поведения керамич. тел при т-рах 0°—600°. Б. Вольтер

71108. **Система измерения и регулирования в широком диапазоне консистенции непосредственно в трубопроводе. Лорд** (In-the-pipe system measures, controls consistency over wide range. Lord Kenneth), Paper Trade J., 1958, **142,** № 13, 32—34 (англ.)

Для регулирования консистенции жидкостей в произ-ве бумаги рекомендуется измерять перепад давлений на прямом участке трубопровода, а регулирование производить, управляя подачей разбавляющей воды. При скоростях в трубопроводе > 0,6 *м/сек* и если эта скорость не изменяется больше, чем на 0,3 *м/сек*, никаких компенсирующих поправок вносить не требуется и регулирование можно осуществлять обычным пневматич. регулятором с компенсационным датчиком дифференциального давления. При более широком диапазоне изменений скорости, но при небольших колебаниях вязкости, необходима компенсация изменения расхода. Для этой цели в схему вводится другой датчик, измеряющий перепад давления на диафрагме, установленной в том же трубопроводе. Сигналы обоих датчиков вычитаются и разность подается на третий датчик, управляющий вторичным прибором — регулятором. При этом сигнал 1-го датчика поступает на 3-й непосредственно, а со 2-го — через спец. реле, извлекающее квадратный корень. Для случаев значительных изменений вязкости измеряемой жидкости схема усложняется тем, что установка заданного значения регулятора производится пневматически, причем сигнал установки заданного значения одновременно подается на реле, связывающее 2-й датчик с 3-м. И. Ихлов

71109. **Сводный каталог контрольно-измерительных приборов на 1958 г.** Отомэсён, Automation, 1958, **3**, № 4, 164 pp., ill. (японск.)

71110. **Электронное измерение уровней. Ливер** (Electronic gauging of levels. Leaver E. W.), Canad. Chem. Process., 1957, **41**, № 7, 84—86, 88 (англ.)

Популярное описание применения источников радиоактивного излучения и звуковых генераторов для определения уровня материалов в сосудах. В. Левин

71111. **Магнитно-поплавковый указатель уровня жидкости в цистерне. Нутович М. Б.,** Судостроение, 1958, № 3, 68

Описан уровнемер поплавкового типа с магнитной передачей на стрелку, состоящей из двух кольцевых магнитов. Прибор отличается простотой конструкции, большой надежностью в работе при повышенной т-ре и качке, стоимость его в три-четыре раза ниже, чем указателя колонкового типа. Габариты прибора: диам. 120 *мм*, высота 50 *мм*, вес 1 *кг*. Г. Людмирская

71112. **Автоматический ареометр. Домбровский** (Briksometr typu IPC-B2. Dąbrowski Henryk), Gaz. cukrown., 1957, **59**, № 12, 325—326 (польск.)

Описан ареометр для непрерывного измерения уд. веса жидкостей в пределах 10—50° Брикса с точностью отсчета ± 0,5° Брикса. Принцип действия прибора — непрерывное взвешивание жидкости, протекающей через его шарообразный приемник. Даются указания по монтажу ареометра, по его калибровке и эксплуатации. Прибор используется на сахарных заводах для автоматич. контроля процессов выпаривания. Б. Каплан

71113. **Нулевые методы и методы отклонения в технике измерения расхода. Эткер** (Nullmethode und Ausschlagsmethode in der Durchflußmeßtechnik. Oetker R.), Dechema Monogr., 1956, **27**, № 332—362 216—224 (нем.)

При измерениях методом отклонения (МО) энергия для перемещения измерительного прибора потребляется от измеряемой величины. При измерениях по нулевому методу (НМ) сравнительная величина непрерывно уравнивается с измеряемой до получения нулевого сигнала разбаланса. При измерении расхода методом дроссельных органов это измерение сводится к определению перепада давления, который может измеряться как МО, так и НМ. По МО работают кольцевые весы и поплавковые дифманометры. По НМ работают компенсационные датчики, пневматические и электрические. В последнем датчике усилие мембраны датчика компенсируется втягивающим усилием электромагнита, причем одновременно происходит извлечение квадратного корня. Указанные датчики работают значительно быстрее приборов, работающих по МО, однако, в случае пульсирующего расхода, желательно демпфировать показания прибора, что лучше получается с приборами, использующими МО. При малых расходах (меньше 40% от максимальных) погрешность измерения мембранными датчиками резко возрастает. Поэтому рекомендуется измерять и регулировать расход объемн. расходомерами с тахо-датчиками. Для точного регулирования соотношения расходов рекомендуется регулятор с механич. дифференциалом и двумя объемн. расходомерами (счетчиками). И. Ихлов

71114. **К вопросу об измерении расходов пульсирующих потоков газа. Панцер** (Beitrag zur Messung pulsierender Gasströme. Panzer Herbert), Bergbauwissenschaften, 1957, **4**, № 10, 290—302 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены причины погрешностей дроссельных расходомеров при измерении пульсирующих потоков. Для устранения этих погрешностей предлагается применение успокоительных сопел, эффективное действие которых обосновывается теоретически и экспериментально. В. Реутский

71115. **Измерение расхода жидкостей с высокой упругостью пара. Шмальц, Нилсон, Шарп** (Metering high vapor pressure liquids. Schmalz Theodore F., Nielsson F. T., Sharp J. C.), Agric. Chemicals, 1958, **13**, № 4, 45, 115—117 (англ.)

Перекачка жидкостей с высокой упругостью пара, напр. жидкого NH_3, производится насосами либо передавливанием парами той же жидкости. В последнем случае применяют либо компрессор, либо нагреватель для получения паров нужного давления. Во всех указанных случаях можно измерять расход стандартными ротаметрами при условии сохранения в приборе давления, достаточного для предотвращения возникновения пузырей пара. В случае необходимости регулирования расхода регулирующий клапан должен устанавливаться после ротаметра. Рекомендуется также устанавливать теплообменник с целью использования энергии редуцирования для охлаждения жидкости на входе в ротаметр. Для точных измерений необходимо учитывать изменения вязкости и плотности в зависимости от т-ры жидкости. И. Ихлов

71116. Дистанционный контроль температуры в кагатах. Гольде Ф. А., Леущенко С. В., Приборостроение, 1958, № 3, 26—27

Установка типа ДКТК-1 дистанционного контроля т-ры в кагатах состоит из переносного измерительного прибора типа ПИП-2К и термоподвески (Т) типа ТПК-1 и работает по принципу электрич. термометра сопротивления. Изменение сопротивления датчика измеряется магнитоэлектрич. логометром со шкалой, градуированной в °С, включенным в диагональ неуравновешенного моста. Описан принцип работы установки и рассмотрены составные части прибора ПИП-2. Т выполнена из провода марки ШРПС или ПРШП (сечение 3×1 *мм*²), по длине которого располагаются термометры сопротивления из медного провода марки ПЭЛШО (диам. 0,1 *мм*), намотанного на плоский каркас из гетинакса. Длина Т 4,2 *м*, расстояние между элементами 2 *м*. Представлена конструкция отрезка Т, содержащего чувствительный элемент. Один измерительный прибор обычно комплектуется на 50 Т. Диапазон измерения т-ры составляет от —30 до +50°, погрешность не превышает ±2,5°.

Г. Людмирская

71117. Термометрическое измерение эффективности работы насосов. Холт (Measuring pump efficiencies by thermometry. Holt J. V. H.), Engineering, 1958, 185, № 4806, 501 (англ.)

На одном хим. з-де необходимо непрерывно перекачивать 5500 *м*³/*час* воды при противодавлении 55 *кГ/см*². Для этой цели установлены 18 центробежных насосов, приводимых в действие от паровых турбин. Так как общая стоимость расходуемой энергии составляет 250 000 фунтов стерлингов в год, то необходима работа насосов с максим. к.п.д. Поэтому желательно производить профилактику насосов не по графику, а при соответствующем понижении их к.п.д. На входе и выходе из каждого насоса установлены наполненные Hg карманы для помещения термометров сопротивления при проверке к.п.д. После замера разности т-р обоих термометров (с помощью уравновешенного моста) производится перемена местами термометров сопротивления и выполняется вторичный замер. Измерение ΔT производится с точностью 0,01°. Одновременно измеряется ΔP — разность между давлениями на линиях нагнетания и всасывания насосов. К.п.д. определяется по ф-ле: к.п.д. = $100 \cdot \Delta P/(\Delta P + 41{,}3\ \Delta T)$. Метод дает погрешность ±2%. И. Ихлов

71118. К компенсации влияния температуры холодных спаев с помощью мостов постоянного тока. Беккер, Цирман (Zur Temperatur-Kompensation des Vergleichsstellen-Einflusses in Gleichstrombrücken. Becker H., Ziermann A.), Arch. techn. Messen, 1958, № 265, 29—30 (нем.)

Рассматриваются ур-ния для выбора параметров моста постоянного тока, предназначенного для компенсации влияния изменения т-ры холодных спаев термопары. Учитывая, что возникающая при разбалансе моста разность потенциалов на его диагонали является гиперболич. функцией от изменения сопротивления одного из плеч, автором указывается метод наилучшей линейной аппроксимации этой зависимости, а также ширина диапазона изменения т-ры холодных спаев, при котором компенсация (при выбранных параметрах моста) происходит достаточно удовлетворительно.

М. Людмирский

71119. Новые измерительные приборы для химической промышленности. Франк (Neue Meßgeräte für die chemische Industrie. Frank H. W.), VDI-Nachr., 1958, 12, № 12, 4 (нем.)

З-д Agfa-Camera-Werk в Мюнхене выпускает серию спец. физ. приборов для хим. пром-сти, в том числе: а) фото-нефелометр для контроля высокомолекулярных соединений; б) ротационный вискозиметр для р-ров высокомолекулярных в-в, эмульсий и суспензий; в) pH-метры и автоматич. титрометры для контроля состава сточных вод; г) прибор для определения затвердевания полимеров. Последний прибор основан на измерении механич. резонанса стального язычка, погруженного в исследуемую среду. Кроме того, разработан прибор для испытания пластмассовых и резиновых мембран на устойчивость при переменном направлении нагрузки по обеим осям координат.

И. Ихлов

71120. Рефрактометры для анализа производственных потоков. Глассер (Refractometers in process-stream analysis. Glasser Leo G.), Control Engng, 1957, 4, № 12, 96—101 (англ.)

Рефрактометры (Р) могут применяться для анализа главным образом бинарных смесей или таких многокомпонентных смесей, которые подобны бинарным. Приводится ориентировочный список смесей, анализируемых с помощью Р, в том числе: вода в этаноле, метаноле или к-тах, этанол или метанол в воде, смеси этанола с бензолом, этиленгликоль или пропиленгликоль в воде и др. По принципу работы Р бывают двух типов: дифференциальные, где измеряется отклонение луча света при прохождении его из сравнительной жидкости в исследуемую (или наоборот) и Р полного отражения, где измеряется крит. угол, при котором происходит полное отражение луча от поверхности раздела этих жидкостей. Показаны принципиальные схемы Р обоих типов. Так как в Р второго типа луч света не должен проникать в исследуемую жидкость, им можно измерять коэф. преломления мутных и вообще непрозрачных жидкостей (красок). Для того чтобы Р правильно отражал состав анализируемой жидкости, необходимо обеспечить хорошее перемешивание жидкости и устранить возможность налипания ее на окна Р. Большое значение для правильной работы Р является постоянство т-ры. Даже для дифференциального Р, где постоянство т-ры играет меньшую роль, погрешность от изменения т-ры очень велика, главным образом вследствие разности температурных коэф. стекла и жидкости. Дифференциальный Р может обладать точностью до $2 \cdot 10^{-6}$ N. Так как коэф. преломления тесно связан с уд. весом, многие Р калибруются в единицах уд. веса. Приводятся рекомендации, в каких случаях предпочтительно применять Р, а в каких ИК-анализаторы или плотномеры.

И. Ихлов

71121. О техническом применении методов анализа с использованием инфракрасного излучения. Луфт (Über die technische Anwendung ultrarotanalytischer Methoden. Luft K. F.), Dechema Monogr., 1956, 27, № 332—362, 275—285 (нем.)

ИК-анализаторы (ИКА) являются наиболее распространенными приборами, основанными на физ. методах контроля. В пром-сти чаще всего применяют ИКА фильтрового типа, которые разделяются на 2 основных типа: с негативной фильтрацией и с позитивной фильтрацией. Первые несколько проще, однако обладают тем недостатком, что в них полезный сигнал составляет всего несколько процентов от измеряемого. Существуют также комбинированные ИКА, в которых использованы оба принципа. Эти приборы обладают значительно большей селективностью. ИКА с позитивной фильтрацией, в свою очередь, могут быть с селективным лучеприемником, с селективным излучателем и с селективной модуляцией. Последняя может быть осуществлена, напр., при помощи вращающегося клина, заполненного исследуемым компонентом газовой смеси. В последнее время ИКА применяют не только для газов, но и для жидкостей. По трудности проведения селективного анализа ИКА

измеряемые среды разделяются на 3 группы. К 1-й группе, наиболее легкой для анализа, относятся измерения содержания CO, CO_2 и углеводородов в воздухе. Смеси 3-й группы обладают высоким «перекрытием» спектральных характеристик, и анализ этих смесей не всегда возможен. Указывается на трудность конструирования ИКА для этих смесей, так как даже точное знание ИК-спектров всех компонентов смеси может дать только качеств. оценку возможности применения ИКА. Вследствие этого возникает необходимость в весьма трудоемких экспериментах непосредственно с ИКА для определения его пригодности и наладки для анализа подобных смесей. Другим затруднением в области применения ИКА является так называемое импульсное расширение абсорбционных линий. Это явление приводит к зависимости показаний ИКА от состава и давления балластных газов. Соответствующим заполнением лучеприемника (без балластного газа и при малом давлении) удается получить уменьшение этой зависимости для определенного давления измеряемого газа. Имеющиеся в области применения ИКА эксперим. данные недостаточны для успешного решения всех проблем, связанных с применением ИКА, и в этой области необходимо проводить большие теоретич. и эксперим. работы.

И. Ихлов

71122. **Применение масс-спектрометров для контроля качества в промышленности.** **Уолдрон** (Die Verwendung des Massenspektrometers für die Qualitätskontrolle in der Industrie. W a l d r o n J. D.), Dechema Monogr., 1956, 27, № 332—362, 59—73 (нем.)

За последние 10 лет масс-спектрометры (МС) вошли в практику лабор. анализа нефтяных и хим. произ-в. Описан принцип действия МС фирмы Metropolitan-Vickers Electrical Co. Ltd типа МС2, обладающего разрешающей способностью до 300. Этот МС снабжен автоматич. переключением диапазонов вторичного прибора. 8 диапазонов охватывают изменение чувствительности 1 : 200. При регистрации каждой пики автоматически печатается номер диапазона. Собственно анализ при помощи МС длится ~ 15 мин. Для расчета полного состава многокомпонентной смеси, для которой приходится решать системы ур-ний с многими неизвестными, необходимо затратить до 2 час. при работе 2 расчетчиков. Точность анализа достигает 1% конц-ии. При анализе полярных углеводородов возможна их абсорбция, вследствие чего сказываются предыдущие анализы. Особенно велика чувствительность МС при анализе загрязнений. Так, напр., можно определить до 0,0005% N_2 и O_2 в Ar. Для получения достаточной точности МС необходимо периодически калибровать его по чистым компонентам.

И. Ихлов

71123. **Техническое измерение очень малых и очень больших концентраций кислорода в газах.** **Науман** (Technische Messung sehr kleiner und sehr großer Sauerstoffgehalte in Gasen. N a u m a n n A.), Dechema Monogr., 1956, 27, № 332—362, 231—244 (нем.)

Весьма чувствительными методами для определения малых конц-ий O_2 в газах являются электрохим. методы. Однако газоанализаторы (Г), основанные на этих методах, несколько сложны в эксплуатации. Г «Термофлюкс» основан на измерении тепла, возникающего в результате абсорбции O_2 хим. реагентом. Миним. возможная шкала этого Г 0—0,05% O_2. Более чувствителен Г типа «Электрофлюкс», миним. шкала которого 0—0,005% O_2. В этом Г измеряется разность электропроводности р-ра до и после поглощения O_2. Этот Г может применяться в синтезе мочевины или для определения O_2 в N_2 в произ-ве перлона. Для определения O_2 в воде разработана ячейка, состоящая из Au-катода и Zn-Fe-анода. Ячейка генерирует ток, пропорциональный содержанию O_2 в протекающей через нее воде. Для измерения O_2 в газах исследуемый газ контактируют с водой, циркулирующей через эту ячейку. Высокочувствительным Г является модель C2 фирмы Beckman Instruments, Inc. Г имеет миним. шкалу 0—0,1% O_2 и работает по принципу вытеснения исследуемым газом твердого (шаровидного) тела из магнитного поля. Движение этого тела определяется фотоэлектрич. путем и компенсируется электростатич. полем. Для миним. шкалы вращающий момент подвижной системы $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ *Гсм* (в 30 раз меньше момента высокочувствительного зеркального гальванометра). Г термостатирован и баростатирован. Термомагнитный Г «Магнос 1» фирмы Hartmann and Braun с кольцевой камерой обладает миним. шкалой 0—1% O_2. В этом Г поток газа через измерительную диагональ камеры пропорционален произведению из теплоемкости газа на его вязкость. В результате этого несколько уменьшается влияние H_2. Г «Оксимат» фирмы Siemens and Halske имеет 4 камеры с бифилярными нитями. 2 нити помещены в магнитном поле, а 2 — между ложными башмаками. Благодаря точной симметрии всех нитей Г может работать без термостатирования и в нем применена термокомпенсация. Миним. шкала Г 0—1% O_2. Погрешность Г от изменения барометрич. давления на ± 15 *мм* рт. ст. не превышает ± 2% от измеряемой конц-ии. Приведены диаграммы, иллюстрирующие слабую зависимость показаний Г от изменений т-ры и барометрич. давления. Для измерний больших конц-ий (90—100% O_2) в Г «Магнос 5» применяют электрич. подавление нуля. Однако при этом значительно возрастают влияния т-ры и барометрич. давления. В Г типа «Магнос 1» можно подавлять нуль путем наклона камеры, противопоставляя термомагнитной конвекции тепловую. При этом возрастают погрешности от состава балластных газов. В Г C2 применяют подавление нуля путем заполнения шаровых тел 90% O_2. Однако при этом влияния т-ры и давления не устраняются. Наилучший способ подавления нуля — газовый. Для этой цели через 2 камеры Г «Оксимат» пропускается исследуемый газ, а через 2 другие сравнительный газ с соответствующим содержанием O_2. При таком методе погрешности Г не превышают погрешностей Г без подавления нуля.

И. Ихлов

71124. **Гальванические регистраторы кислорода.** **Херш** (Galvanisches Sauerstoff-Registriergerät. H e r s c h P a u l), Dechema Monogr., 1956, 27, № 332—362, 299—327 (нем.)

Для анализа следов O_2 в газовых смесях разработана гальванич. ячейка (Я), состоящая из полупогруженного в KOH Ag-катода и Pb-анода. Эта Я генерирует ток в 1 *μа* на 1-млн. долю O_2. До 20-млн. долей показания линейно зависят от конц-ии. Точность 5%. Время установления 90% от установившихся показаний 5 мин. Нагрузочное сопротивление или сопротивление измерительного прибора 100 *ом*. Для уменьшения запаздывания Я необходимо уменьшить кол-во электролита. С этой целью сконструирована «сухая» Я, в которой между сплошным Pb-анодом и сетчатым Ag-катодом помещена пористая пластинка, пропитанная KOH. Описаны несколько конструкций подобной Я. Чувствительность такой Я 3—5 *μа* на 1-млн. долю O_2. Линейность до 10-млн. долей. Время установления 90% от установившихся показаний 1,5 мин. Эта Я позволяет обнаруживать изменения конц-ии O_2 в 0,001 млн. доли. Измерения непосредственно после электролитич. калибровки позволяют получать точность до 1%. Описаны методика проведения калибровки и конструкция электролизера для калибровки Я. Проведенные испытания показали малую зависимость

показаний прибора от сопротивления нагрузки и от расхода газа через Я. Для измерения больших конц-ий O_2 служит разбавитель, в котором исследуемый газ делится на 2 части с соотношением, напр., 1 : 99. Меньшая часть направляется в Я непосредственно, а большая — после каталитич. удаления из нее O_2. Таким образом удается измерять до 10% O_2 в N_2. Этой же Я можно измерять O_2, растворенный в H_2O. Для этой цели через исследуемую воду продувается газ, который при этом насыщается O_2 до равновесия с содержанием O_2 в воде. Пропуская этот газ через Я, можно обнаруживать до $2 \cdot 10^{-8}$ *г* O_2 в *г* H_2O. Описан метод применения Я для анализа малых конц-ий горючих газов по разности содержаний O_2 до и после сжигания этих газов на раскаленной Pt-нити.

И. Ихлов

71125. **Качественные измерения с помощью пламенного фотометра. Райс** (Quality measurements by flame photometer. Rice J. K.), Combustion, 1956, **28**, № 5, 57—61. Discuss., 61 (англ.)

Чистота пара имеет большое значение для работы паровых турбин. При наличии загрязнений пара с конц-ией $2 \cdot 10^{-7}$ в турбине возникают отложения, заставляющие производить ее частые чистки, и только при конц-ии примесей Na 10^{-8} отложений не происходит. Учитывая, что основными компонентами отложений являются соли Na, можно определять эти загрязнения пламенным фотометром. Метод пламенной фотометрии позволяет обнаруживать Na в конц-ии от $2 \cdot 10^{-10}$. Первые опыты по применению этого метода показали большой дрейф показаний прибора, что следовало отнести за счет загрязнения вторичного воздуха горелки. Установка фильтра, задерживающего 99,97% частиц размером 0,3 μ, значительно повысила стабильность измерения, причем при малых конц-иях ($3 \cdot 10^{-10}$) стабильность выше, чем при больших конц-иях ($97 \cdot 10^{-9}$).

И. Ихлов

71126. **Конденсатоотводчики. Зоммер** (Kondensatableiter. Sommer H.), Chemiker-Ztg, 1958, **82**, № 10, 355—359 (нем.)

Конденсатоотводчики (КО) без подвижных частей выполняются в виде дюз или лабиринтов для выпуска конденсата. Главным недостатком этих КО являются повышенные потери пара при малых нагрузках по конденсату. КО с подвижными частями можно разделить на 3 группы: термические, динамические и поплавковые. В термич. КО используется разность т-р пара и конденсата. Показывается трудность установки нужной т-ры раздела и возможность самопроизвольного разрегулирования такого КО. Кроме того, чрезмерный изгиб биметалла КО вызывает разрушение его покрытия и понижение коррозионностойкости КО. В динамич. КО использован принцип различных скоростей потока пара и воды. Главными недостатками КО этого типа являются: а) периодичность его действия; б) затруднения с воздухоудалением при пуске. От указанных недостатков свободны усовершенствованные поплавковые КО, в которых имеется дополнительное биметаллич. устройство, открывающее клапан КО при т-ре ниже 70°. Таким образом обеспечивается удаление воздуха из системы, а так как основную нагрузку принимает поплавок с большим перестановочным усилием, то этот КО не требует фильтрации конденсата, а регулировка биметаллич. устройства не является критичной. Продувочные устройства в этих КО не являются обязательными, так как в них обеспечивается автоматич. удаление инертных газов.

И. Ихлов

71127 П. **Измеритель уровня в резервуарах. Косгров** (Tank gauge. Cosgrove John J.) [Liquidivision Gauge & Control Corp.]. Пат. США 2767585, 23.10.56

Предлагается прибор для определения уровня в резервуарах, работающих под давлением или вакуумом, в частности для измерения уровня сжиженных газов. Прибор состоит из расположенной рядом с резервуаром выносной камеры (К), к днищу и крышке которой подведены трубки, соединяющие К соответственно с верхней и нижней частями резервуара. В К установлены 2 сообщающиеся между собой вертикальные трубки. В одной из них на гибком тросике, перекинутом через блок, установленный под крышкой К, подвешен сферич. поплавок, изготовленный из коррозионностойкого немагнитного материала. На другом конце тросика, опущенном во 2-ю трубку, в качестве противовеса закреплена каретка, вес которой несколько меньше, чем у поплавка. Во 2-й трубке также находятся 2 вертикальные направляющие, по которым перекатываются ролики, смонтированные на каретке. Кроме того, на каретке жестко закреплен диаметрально расположенный постоянный магнит. С наружной стороны К, рядом со 2-й трубкой установлена скоба из ферромагнитного материала, которая при изменении уровня перемещается вслед за кареткой вдоль шкалы. Каретка и трубка, в которой она установлена, изготовлены из немагнитного материала. Если возможны значительные колебания т-ры измеряемой жидкости, то обе трубки К соединяются снизу гибким шлангом с целью температурной компенсации.

Б. Сумм

• **См. также:** Автоматизация на цементном з-де 71584. Автоматизация непрерывного процесса гидрогенизации жиров и масел с применением газлифтов 72099. Автоматизация рецептурного отделения маргаринового з-да 72102. Автоматизация мерников диффузионного сока 72146. Автоматизация в пищевой пром-сти 72228. Пневматические приборы и регуляторы в молочной пром-сти 72354. Автоматизация целлюлозно-бумажного произ-ва 72616. Контроль концентрирования черных щелоков в выпарном аппарате 72636. Автоматический контроль варки целлюлозы 72643. Автоматизация текстильной пром-сти 72735. Манометры 70679, 70680. Регулирование т-ры в процессах крашения 72736. Автоматическое регулирование т-ры на брагоректификационном аппарате 72177. Программный регулятор т-ры 70707. Малоинерционный термометр сопротивления 70705. Физические методы анализа в газовой пром-сти 71951. Вискозиметр для целлюлоз в растворителях 72635. Спектрофотометрия в лакокрасочной пром-сти 72533. Обслуживание ИК-газоанализаторов 70682

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

71128. **Теория коррозии и пассивности железа. Денхолм** (Theory of corrosion and passivity of iron. Denholm W. T.), Australas Engr., 1955, 46 Aug., 46—56 (англ.)

71129. **Основные принципы борьбы с коррозией в химической промышленности. Марпон** (Principes fondamentaux de la lutte contre la corrosion dans l'industrie chimique. Marpon R.), Trav. peint., 1958, **13**, № 3, 86—90 (франц.)

Рассматриваются причины, вызывающие преждевременное разрушение защитных покрытий. Перечислены основные требования, предъявляемые к защитным пленкам, к качеству покрываемой поверхности, к методу нанесения покрытия и качеству применяемых материалов. Дан ряд практич. указаний по тех-

...нологии нанесения органич. покрытий и указывается сравнительная стоимость труда при различных видах подготовки металлич. поверхностей перед покрытием, а также при нанесении покрытий. Я. Матлис

71130. **Коррозия и ее предупреждение. Калласт** (Korrosioon ja selle vältimine. Kallast V.), Tehnika ja tootmine, 1958, № 3, 3—5 (эст.)

Отмечена необходимость уточнения и идентификации методов коррозионных испытаний. Описаны некоторые методы борьбы с коррозией (применение смазок и замедлителей). М. Мельникова

71131. **Коррозия и пассивация нержавеющих сталей. Бертолини** (Corrosión en los aceros inoxidables. Pasivación. Bertolini), Ingenieria e ind., 1957, 25, № 282, 116, 118, 120 (исп.)

Описаны виды коррозии Cr-Ni-нержавеющих сталей и методы пассивации (химический и электрохимический). М. Мельникова

71132. **Анодное поведение железа. Хаккерман, Уэйд** (Anodic behavior of iron. Hackerman Norman, Wade William H. Texas Univ. Dept Chem. Austion, 1955, 71 pp. ill.) (англ.)

Изучалось анодное поведение чистого Fe в 0,1 *M* Na_2SO_4 при 5°. Измерения перенапряжения O_2 в кислом р-ре показали, что механизм анодного окисления Fe состоит из нескольких стадий: окисление молекул воды, приводящее к образованию адсорбированных гидроксильных радикалов, дегидратация этих радикалов с образованием адсорбированных атомов O_2, десорбция атомов O_2 и образование молекул O. Измерения перенапряжения O и наклон кривых потенциал — время в щел. р-рах дают основание считать, что причиной пассивного состояния Fe является образование на его поверхности адсорбированного слоя гидроксильных ионов. В. Г.

71133. **Анодная поляризуемость в нейтральных электролитах сплавов Al со щелочноземельными элементами. Сейфер А. Л.**, Докл. АН СССР, 1957, 116, № 1, 120—122

Для проверки предположения о связи разблагораживания электродных потенциалов Al-Ca-сплавов в морской воде с разрушением интерметаллида Al_4Ca окисной пленки на поверхности сплава (РЖХим, 1955, 30949) исследована анодная поляризуемость Al, технически чистого и с добавками Ca (3,93—12,26 вес.%), Sr (1,06—7,25%) и Ba (1,94%) в 0,5 н. NaCl, 0,5 н. Na_2SO_4 и каспийской морской воде при 20° и плотностях поляризующего тока до 20 *ма/дм²*. Показано, что в р-ре NaCl преобладающим процессом является растворение оксидной пленки, причем степень разрушения ее растет в ряду Ca-Sr-Ba и с увеличением содержания в сплаве этих металлов. Растворение пленки в основном определяется конц-ией ионов OH− в прианодном пространстве. В р-ре Na_2SO_4 поляризуемость растет за счет образования на поверхности сплава дополнительной защитной пленки из малорастворимых сульфатов. В морской воде протекают оба процесса, но общий ход кривых подобен ходу кривых в р-ре NaCl. А. Чемоданов

71134. **К вопросу о природе окисной пленки, образующейся на железе в щелочных растворах окислителей. Левитина Э. И.**, Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 1, 40—45

Изучено влияние солей различных металлов на образование защитной пленки на Fe в конц. р-рах NaOH в присутствии KNO_3. Введение Co и Mn увеличивает вес пленки и резко уменьшает кол-во окислившегося металла. Введение Zn и Al уменьшает толщину образующейся пленки и кол-во окислившегося металла, а Cr — увеличивает толщину пленки и кол-во окислившегося металла. Добавки Be, Cd и Ni не влияют на кинетику роста окисной пленки на Fe. З. С.

71135. **О кинетике окисления железа на воздухе в интервале температур 700—1250°. Паидасси** (Sur la cinetique de l'oxydation du fer dans l'air dans l'intervalle 700—1250° C. Paidassi J.), Acta Metallurgica, 1958, 6, № 3, 184—194 (франц.; рез. англ., нем.)

Отмечено, что в результате окисления Fe на воздухе при 700—1250° образуется окисная пленка, которая состоит из 3 сплошных, плотных слоев Fe_2O_3, Fe_3O_4 и FeO. В условиях изотермич. окисления рост слоев на поверхности Fe подчиняется параболич. закону (за исключением начального периода, когда процесс окисления еще не установился). При указанных т-рах относительные толщины слоев Fe_2O_3, Fe_3O_4 и FeO практически не изменяются и составляют соответственно 1,4 и 95% от общей толщины окисной пленки. Величина тепловой энергии активации 40 500 *кал/моль* указывает на одновременный рост отдельных слоев и всей пленки в целом. Опыты проводились с образцами Fe высокой чистоты при толщине 0,3—3 *мм*. Образцы предварительно подвергались механич. полировке, промывке в ряде ванн, отжигу до 24 час. в атмосфере сухого чистого H_2 при 900—1000°. В ряде случаев проводилась электролитич. полировка с последующим отжигом в вакууме (10^{-4} *мм* рт. ст.) или в H_2 (850°, 4 часа). А. Д.

71136. **Окисление сплава Al + 3% Mg при 200—550°. Смелцер** (Oxidation of an aluminum-3 per cent magnesium alloy in the temperature range 200°—550° C. Smeltzer W. W.), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 2, 67—71 (англ.)

Сплав Al + 3% Mg с небольшим содержанием Cu, Fe, Si в сумме $\leqslant$ 0,04% обладал высокой стойкостью до 200°. Скорость окисления (V) заметно возрастала при $t > 350°$. В спец. опытах определялась скорость испарения ($Mg - V_{исп}$) путем измерения потери веса при отжиге в вакууме, значение $V_{исп}$ в *г/см² сек* соответствует ур-нию: $V_{исп} = 0{,}6\ \exp(-25\,000/RT)$ и принималось в расчет при оценке увеличения веса образцов при их окислении. Согласно полученным при разных т-рах кривым увеличения веса со временем, V Al-Mg-сплава протекает по двум кинетич. законам. В 1-й стадии, пока происходит формирование плотной окисной пленки, достигающей со временем предельной толщины $y_{макс}$, полученные результаты согласуются с параболич. законом. Величина начальной константы v K_1 имела порядок $10^{-8} - 10^{-7}$ *г/см² сек*. После образования пленки предельной толщины V протекает с постоянной скоростью. Константа K_2 имела при этом порядок $10^{-11} - 10^{-9}$ *г/см² сек* в том же интервале т-р 350—550°. Температурная зависимость V в области параболич. и линейного закона отвечает ур-нию Аррениуса с величиной энергии активации, соответственно равной 33 000 и 29 000 *кал*, что дает для $y_{макс}$ выражение $y_{макс} = 5 \cdot 10^{-5}\exp(-4000/RT)$. Согласно ф-ле Вагнера $y = fK_1/2K_2$, где f — отношение содержания *г-атомов* O в компактном и рыхлом слоях пленки. Путем сравнения V Al-Mg-сплава и чистых компонентов сделан вывод об избирательном механизме V Al-Mg-сплава. Изменение окраски поверхности окисленных образцов, по мнению автора, объясняется обеднением пограничной зоны Mg и накоплением в окисной пленке включений Al_2O_3. А. Шаталов

71137. **Роль диффузии железа и кислорода в образовании окалины на железе. Тихомиров В. И., Ильинская О. В.**, Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 227, 143—150

Для исследования диффузии Fe и O_2 при образовании окалины образцы армко-Fe, покрытые слоем Ni, Ag и их окисей, а также Cu и Au, подвергались окис-

лению при 960° в осушенном воздухе и в воздухе, содержащем 10% водяных паров. Поперечные шлифы рассматривались под микроскопом. Аналогичные исследования проведены при окислении вюстита, образующегося при окислении Fe. Измерения показали, что образование вюстита происходит главным образом за счет диффузии O_2. Образование магнетита происходит на 78% за счет диффузии O_2 и на 22% за счет диффузии Fe. Образование гематита происходит почти исключительно за счет диффузии O_2 к внутренней стороне слоя гематита. Ю. Аронсон

71138. **Поведение металлов при окалинообразовании в зависимости от предварительной обработки. I. Замедление окалинообразования на стальных листах путем пескоструйной очистки. Петцольд** (Das Zunderverhalten von Metallen in Abhängigkeit von der Vorbehandlung. I. Die Hemmung der Verzunderung von Stahltlech durch Sandstrahlen. Petzold Armin), Metall-Reinig.+ Vorbehandl., 1958, **7**, № 1, 5—7 (нем.)

Результаты лабор. исследования влияния пескоструйной очистки (ПО) стальных образцов (СО) на окалинообразование при 700—900° показали, что кол-во образовавшейся окалины на СО, подвергшихся интенсивной ПО, в 2—4 раза меньше, чем на СО, не подвергавшихся очистке. Уменьшение окалинообразования, по сравнению с необработанными СО, наблюдалось на СО, подвергнутых слабой ПО, на СО, протертых тонким кварцевым песком, а также на СО, на которых тонкий слой SiO_2 образовался при сжигании поверхностной пленки из тетраэтилового эфира кремневой к-ты. Защитное действие ПО было установлено и на СО после хранения в течение 1 года, на СО после очистки щеткой или небольшого увлажнения. Защитное действие ПО снижалось на СО, находившихся в атмосфере, насыщ. теплым водяным паром, и совсем не наблюдалось на СО, подвергавшихся после ПО травлению в HCl (к-та). Хим. анализом было установлено наличие SiO_2 на поверхности образцов, подвергавшихся ПО. М. Кристаль

71139. **Сводные исправленные данные о высокотемпературной коррозии установок каталитического крекинга. Зорелль** (Compilation and correlation of high temperature catalytic reformer corrosion data. Sorell G.), Corrosion, 1958, **14**, № 1, 33—44 (англ.)

Обзор испытаний и технич. проверки промышленных установок каталитич. крекинга, подвергающихся действию H_2 с примесью H_2S при высокой т-ре, 15 компаний США. Отмечаются основные факторы газовой коррозии стали в богатых водородом смесях H_2S: т-ра и содержание H_2S. Второстепенное значение имеет конц-ия H_2, общее давление, продолжительность экспозиции и условия периодически повторяющихся циклов. Сводные эксперим. результаты для сталей различных марок и при разнообразных внешних условиях испытаний изображены в виде диаграмм зависимости линейного показателя коррозии от процентного содержания H_2S в смеси. Низколегированные Cr-стали с содержанием 0—9% Cr не отличаются от простой углеродистой стали по стойкости против действия H_2S. Среднелегированная сталь (11—16% Cr) обнаруживает несколько более высокую стойкость. Наилучшей стойкостью обладает 18/8 Cr-Ni-сталь, а также сплавы с повышенным содержанием Cr и Ni (до 25% Cr и 20% Ni). Изменение т-ры в пределах той области, в какой проводится каталитич. крекинг, может привести к изменению скорости коррозии (V) в 3 раза. V заметно возрастает для сталей всех исследованных типов при увеличении процентного содержания H_2S, но лишь до известного предела. Изученный интервал конц-ий H_2S — 0,001—1,0%. При заданном содержании H_2S зависимость V от давления газовой смеси (P) и суммарной объемной доли (C) $H_2 + H_2S$ выражается ур-нием: $V = \mathrm{const}(P \cdot C)^{0,4}$. Практически C определяется содержанием H_2, поскольку H_2S является примесью, C изменяется в узких пределах 75—90 мол.%. Поэтому вариации давления играют более существенную роль. При действии H_2S на сталь наибольшая в начальном периоде скорость коррозии со временем понижается. Благодаря этому сравнительно кратковременные лабор. испытания дают повышенные результаты. Образование сульфидной пленки, однако, вследствие ее слабого сцепления с основным металлом обычно не может выполнять защитной функции. Периодичность работы аппаратов каталитич. крекинга приводит к увеличению V. Методы, предотвращающие коррозию: понижение процентного содержания H_2S каталитич. десульфуризацией или пропусканием газовой смеси через скрубберы, орошаемые р-рами аминов, и рациональный выбор конструкционного материала. Кроме отмеченной высокой стойкости Cr-Ni-сталей, отмечается возможность применения Al-покрытий, поскольку сам Al почти не подвергается разрушению в условиях воздействия H_2S. А. Шаталов

71140. **Межкристаллитная коррозия металла барабанов и труб котлов высокого давления. Акользин П. А., Ратнер А. В.** В сб.: «Внутрикотловые физ.-хим. процессы, водоподготовка и водн. режимы котлов на электрост. высоких и сверхвысоких параметров». М., АН СССР, 1957, 384—395

См. РЖХим, 1954, 45821.

71141. **Межкристаллитная коррозия алюминиевых сплавов, содержащих медь. Павлов С. Е., Амбарцумян С. М.** В сб.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1957, 199—217

Приводится описание методики исследования механизма межкристаллитной коррозии (МК) Al-сплавов, содержащих 12 и 4% Cu. Испытания проводились в 0,01%- и 3%-ных р-рах NaCl. Установлено, что склонность к МК поверхности сплавов при непрерывной форме расположения включений на границах зерен определяется характером процесса коррозии (К) и плотностью вторичных продуктов р-ции. При К, протекающей с кислородной деполяризацией, на включениях $CuAl_2$ образуется пленка продуктов К, препятствующая дальнейшему развитию процесса. При К, протекающей с выделением водорода, на зернах твердого р-ра и включениях $CuAl_2$ пленки не образуется. Под влиянием выделяющегося при р-ции водорода в результате взаимодействия анодных и катодных продуктов образуется рыхлый, неплотный осадок, не препятствующий К включений $CuAl_2$, а следовательно, и развитию МК. Указывается, что первоначальными очагами выделения водорода и возникновения МК в исследованных сплавах, по-видимому, являются межкристаллитные микропоры. Непосредственной же причиной выделения водорода является отрицательный разностный эффект, вызываемый местными коррозионными токами и усиливаемый анодной поляризацией. МК упрочняемых термич. обработкой Cu-содержащих Al-сплавов в р-рах NaCl может возникнуть при одновременном наличии более или менее непрерывной цепочки на границах зерен фазы, выделившейся из твердого р-ра, и наличия межкристаллитных пустот. Ф. Сломянская

71142. **Влияние содержания магния в алюминиево-магниевых сплавах на их склонность к коррозионному растрескиванию. Ванс** (The relationship between magnesium content and stress-corrosion susceptibility of aluminium-magnesium alloys. Vance W. J.), J. Appl. Chem., 1958, **8**, № 1, 18—23 (англ.)

Изучение склонности к коррозионному растрескиванию (КР) 2 технич. Al-Mg-сплавов с 2,01 и 3,7% Mg и

буферированном (pH 6) 3% NaCl при переменном погружении (испытывалась проволока, которая после холодной деформации на 10% подвергалась 24-часовому старению при 125°) показало, что эта склонность для второго сплава составляет 18,4%, а для первого — 0%. Сопоставление этих значений со значениями, полученными Джонсом (см. РЖХим, 1956, 2738), показывает, что между значениями склонности к КР и содержанием Mg в исследованных сплавах существует прямолинейная зависимость. По этим данным, сплавы с содержанием Mg до 2,7% не склонны к КР. Автор делит Al-Mg-сплавы по своей склонности к КР на следующие группы: несклонные (< 2,7% Mg) — выделений β-фазы не наблюдается ни на границах фазы, ни внутри зерен; склонные (8% > Mg > 2,7%) — выделения β-фазы только на границах зерен. Чем больше выделений, тем больше склонность к КР. Максим. склонность отмечена при 8% Mg. При дальнейшем увеличении содержания Mg β-фаза начинает выделяться внутри зерен, склонность к КР начинает уменьшаться. При равномерном распределении β-фазы склонности к КР не наблюдается. И. Левин

71143. **Механизм коррозионного растрескивания металла.** **Романов В. В.**, Сб. тр. Воронежского отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып 1, 105—110

С помощью схематич. поляризационных диаграмм приводится объяснение механизма коррозионного растрескивания (КР) металлов. Рассмотрено влияние катодной и анодной поляризации на КР. В качестве основного фактора, обусловливающего КР, принимается электрохим. Напряжения рассматриваются как фактор, более интенсивно разрушающий защитную пленку в концентраторах напряжений, как самостоятельный фактор, вызывающий распространение трещин на последних стадиях процесса, а также как косвенный фактор, повышающий гетерогенность металла за счет увеличения скорости разложения гетерог. фаз. М. Кристаль

71144. **Нитевидная коррозия, протекающая под слоем органического покрытия.** **Коломбо** (La corrosione filiforme sotto gli strati pellicolari organici. **Colombo Luciano**), Ind. vernice, 1956, **10**, № 5, 113—118 (итал.)

71145. **О природе продуктов коррозии, образующихся при испытаниях на растяжение — сжатие в участках контакта заклепок из легких сплавов типа AG 5.** **Вейлль** (Sur la nature des produits de corrosion de contact formés au cours d'essais en traction — compression de joints rivés en allige léger, type AG. 5. **Weill A.-R.**), Rev. métallurgie, 1958, **55**, № 1, 61—66 (франц.; рез. англ., нем.)

Описывается методика испытания на коррозионную усталость (476 000 циклов ± 2,5 *кг/мм*^{2}) пластинок Al-Mg-сплавов, соединенных заклепками. В местах контакта головки заклепки с пластинками, а также в местах излома образцов имело место образование продуктов коррозии (ПК) в виде черной пленки или тонкого черного порошка. Хим. анализ показал, что в ПК содержатся 46,6% Al, 3,8% Mg и некоторое кол-во N. Рентгенографически выявлено наличие в ПК $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ и $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Указывается, что наиболее вероятными формами моногидрата Al являются диаспор и бемит. Более характерные данные получены при определении твердости сплавов Al с 2,4 и 6% Mg и окислов Al и Mg. Установлено, что твердость $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ настолько выше, чем твердость поверхности Al-Mg-сплавов, что может вызвать ее повреждение при коррозионной усталости. Ф. С.

71146. **Изучение коррозионной усталости.** **Ивамото**, Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs, 1957, **23**, № 135, 859—862 (японск.; рез. англ.)

Проведено испытание стали (0,15% C) на коррозионную усталость в условиях циклич. напряжений кручения на воздухе и в проточной воде (ПВ). Получены кривые усталости при различных средних напряжениях цикла. Среднее приложенное напряжение влияет значительно больше на σ_w в ПВ, чем на воздухе. Трещины, возникающие при испытании в ПВ, растут в направлении, перпендикулярном к направлению главного растягивающего напряжения. Предыдущее сообщение см. РЖМех, 1957, 24508. Р. А.

71147. **Биокоррозия и примеры ее проявления.** **Колон** (O biološkoj koroziji i nekim primerima ove korozije. **Colomb Pierre**), Zašt. mater., 1958, **6**, № 2, 61—64 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Описаны виды микроорганизмов, вызывающих коррозию, и меры защиты от нее, в частности катодная защита. Приведен пример биокоррозии гидроцентрали в Бельгийском Конго. Из резюме автора

71148. **Коррозия сварных швов и наклепанного металла при многократных кислотных промывках.** **Каган Д. Я.** В сб.: Внутрикотловые физ.-хим. процессы, водоподготовка и водн. режимы котлов на электрост. высоких и сверхвысоких параметров. М., АН СССР, 1957, 417—422

Исследование скорости коррозии (СК) наклепанных образцов и сварных соединений из углеродистой стали в р-рах HCl (5—10) с замедлителем коррозии (ЗК) ПБ-5 и без него при 20, 40, 60, 80 и 100° показало, что с повышением т-ры торможение СК металла ЗК снижается; СК наклепанного металла выше, чем ненаклепанного. Опыты показали резкое усиление СК образцов со сварными швами. В р-ре HCl без ПБ-5 повышение т-ры, помимо увеличения СК, вызывает местные более глубокие разъедания присадочного материала, а при 80—100° имеет место образование сквозных протравлений в стыках. ЗК защищает сварной шов от действия к-ты слабее, чем основной металл; его действие с повышением т-ры более резко уменьшается по отношению к сварному шву, чем к основному металлу. Кислотную промывку рекомендовано вести при конц-ии HCl ⩽ 5—6%, конц-ии ПБ-5 или ПБ-6 ⩾ 2 *г/л* и т-ре ⩽ 60—70°. Результаты лабор. исследований проверены на промышленном котле (25 *ата*, 20 *т/час*), в который врезали контрольные участки труб со сварными стыками и образцы наклепанного и сварного металла. По состоянию металла образцов и контрольных участков сделан вывод о недопустимости проведения > 4—5 повторных кислотных промывок при 65—70° и длительности каждой промывки 8—10 час. во избежание заметной коррозии сварных швов, а также наклепанного металла. А. Мамет

71149. **Механизм коррозии металлов в узких зазорах и щелях. IV. Коррозия алюминия и некоторых его сплавов.** **Розенфельд И. Л., Маршаков И. К.**, Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 10, 2328—2335 (рез. англ.)

Исследованиям были подвергнуты технич. Al марки АД, сплавы АМГ и АМЦ, плакированный алюминием сплав Д-16 (плакировка 4%), неплакированные сплавы Д-16 и В-95. В качестве электролита применялся р-р 0,5 н. NaCl. Длительность испытаний 80 суток. Исследование кинетики электродных процессов на Al и его сплавах показало, что кривая катодной поляризации Al в зазоре сдвинута в сторону отрицательных значений потенциала. Al и его сплавы, находящиеся в объеме электролита, поляризуются анодно очень слабо. В зазоре же, напр. 0,1 *мм* при малых плотностях тока (4—5 μA/*см*^{2}), резко поляризуются до потенциалов в объеме электролита и затем наблю-

дается очень незначительная поляризация. Объясняется это тем, что затруднен доступ кислорода и тем, что образующиеся продукты коррозии быстро насыщают среду в зазоре и устанавливается такое pH, которое соответствует растворимости гидроокиси Al. Показано, что с увеличением конц-ии NaCl скорость коррозии Al в зазоре и в объеме уменьшается. Однако, если имеется контакт с Al, омываемым объемом электролита, то даже в случае малых конц-ий NaCl коррозия Al в узком зазоре больше, чем в объеме электролита. При изучении поведения Al и его сплавов при различных соотношениях поверхностей металла, находящегося в объеме коррозионной среды и в зазоре, установлено, что превалирует катодный контроль. Большое влияние на коррозионное поведение Al и его сплавов в узких зазорах оказывает то обстоятельство, что при анодной поляризации наблюдается отрицательный дифференциальный эффект, составляющий 40—47% коррозионных потерь металла в зазоре, обусловленных прохождением анодного тока. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 8360. Р. Салем

71150. Металлические материалы для конструирования аппаратуры для химической промышленности. Симодайра (Shimodaira Saburo), Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1957, 10, № 8, 396—405 (японск.)

71151. Конструктивные особенности, влияющие на коррозию варочных котлов. Пфейфер, Шейл, Шмидт (Design features affecting digester corrosion. Pfeiffer L. G., Scheil M. A., Schmidt E. H.), Tappi, 1955, 38, № 1, 652—659 (англ.)

71152. Регулирование содержания кислорода в Na-теплоносителе атомной электростанции. Грей, Нил, Ворхис (Inexpensive way to control oxygen in sodium heat-transfer systems. Gray I. L., Neal R. L., Voorhees B. G.), Nucleonics, 1956, 14, № 10, 34—37 (англ.)

Указывается, что примеси кислорода усиливают разъедание материала теплообменной установки жидким Na, служащим для теплопередачи. Помимо этого, образующийся Na_2O способен закупоривать коммуникации циркуляционной системы на участках охлаждения. Предложены аппаратура и методика для экспресс-определения содержания Na_2O в Na и приспособление для улавливания и удаления из системы Na_2O методом его вымораживания из расплавленного Na. А. Шрейдер

71153. Причины загрязнения и внутренней коррозии водопроводных труб. Сандринелли (Sulle cause d'intasamento e di corrosione interna nelle tubazioni per acquedotto. Sandrinelli R.), Ingegneria sanit., 1957, 5, № 2, 48—51 (итал.)

Рассматриваются причины коррозии (К) и условия образования известковых или других минер. отложений на внутренних поверхностях водопроводных труб, описан механизм воздействия на сталь CO_2 в присутствии воды, с образованием $Fe(OH)_2$. Показано влияние pH среды на процесс образования продуктов К. Показано, что в отдельных случаях имеет место глубоко проникающая К и уменьшение прохода трубы до 60% за счет образования минер. отложений. Показана зависимость этих явлений от природы растворенных в воде солей, главным образом карбонатов, а также состояния, в котором находится CO_2. При повышенной щелочности образуются минер. отложения, при малой щелочности имеет место К под действием CO_2. Вводится понятие «коэф. насыщения» I_s, обозначающий разность между фактич. значением pH и pH в состоянии насыщения ($I_s = pH - pH_s$). Минер. отложения образуются при положительном значении I_s. Я. Лапин

71154. Проблема коррозии в нефтеперерабатывающей промышленности. 1. Тейт (The problem of corrosion in petroleum refining. 1. Tait E. J. M.), Corros. Prevent. and Control, 1955, 2, № 12, 25—30, 44 (англ.)

71155. Методы предотвращения коррозии паровых котлов во время простоев. Мамет А. П. В сб.: Внутрикотловые физ.-хим. процессы, водоподготовка и водн. режимы котлов на электрост. высоких и сверхвысоких параметров. М., АН СССР, 1957, 396—416

См. РЖХим, 1958, 14928.

71156. Коррозия тракта питательной воды и борьба с ней. Акользин П. А. В сб.: Внутрикотловые физ.-хим. процессы, водоподготовка и водн. режимы котлов на электрост. высоких и сверхвысоких параметров. М., АН СССР, 1957, 311—333

Изложены результаты изучения электрохим. механизма и скорости коррозии (К) стали и других металлов в зависимости от влияния различных факторов (конц-ии O_2 и CO_2, т-ра, скорости движения воды, влияние нейтр. солей, замедлители коррозии и т. д.). Рассмотрены способы предотвращения К оборудования тракта питательной воды. В воде, содержащей O_2 и CO_2, наиболее устойчивы Pb, луженая латунь и красная Cu. Для снижения агрессивности H-Na-катионированной и химически обессоленной воды необходимо удаление из нее CO_2 с последующим подщелачиванием. Повышение pH допустимо и полезно после ее обескислороживания, в противном случае возможна усиленная местная К металла. Указывается, что необходима тщательно продуманная схема подогрева воды до деаэраторов во избежание усиления К оборудования. Исследовано также защитное действие против углекислотной К большого числа в-в, нейтрализующих CO_2 (аммиак, морфолин), пленкообразующих аминов типа антидециламина ($C_{18}H_{38}NH_2$), а также тормозящих углекислотную К вследствие повышения перенапряжения водорода на катодных участках корродирующего металла (хинолин, пиридин и др.). Добавка 1 *мг* NH_3 на 1 *мг* CO_2 снижает углекислотную К на 95%; 2 *мг* октадециламина на 15 *мг/л* CO_2 на 95% и хинолина (5% от конц-ии CO_2) — на 90%. Подробно изложены методика применения и эффективность обработки питательной воды аммиаком. А. Мамет

71157. Коррозия котлов при высокой температуре. Вернер (La corrosion dans les chaudières à haute température. Werner Phil. Max), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 38, 215—223 (франц.)

Для изготовления паровых котлов с т-рой нагрева > 600° обычно применяют аустенитные Cr-Ni-стали (Cr ~ 16% и Ni 13—16%). Изучение коррозионной стойкости указанных сталей при их соприкосновении с водяными парами и горючими газами показало, что при питании котлов чистой водой Cr-Ni-стали отличаются высокой стойкостью при отсутствии транскристаллитной коррозии (К). Применение самозакаливаемых аустенитных сталей хим. состава (в %): Cr 17, Ni 20, Mo 1,3, V 1, N_2 0,1, показало, что когда эти стали обрабатываются в холодном виде и не подвергаются отпуску, они не обнаруживают каких-либо признаков К после 40 000 час. работы при высокой т-ре. Наиболее интенсивной К подвергаются аустенитные стали с наружной стороны, соприкасающейся с огнем. В тех случаях, когда трубки пароперегревателя устанавливаются в зоне конвекции, их т-ра со стороны огня не превышает 640°, а скорость К незначительна. Однако в этом случае поверхность нагрева должна быть увеличена. При установлении пароперегревателя в зоне облучения поверхность нагрева сокращается, однако при этом толщина стенок должна

быть увеличена, так как они разогреваются до 700° и подвергаются значительному окислению. При разогреве стенок до 600° они могут служить 28 000 час., при 700° срок службы сокращается до 19 000 час. Рассматриваются причины, обусловливающие окисление металла со стороны огня, и изложена теория процесса окисления. Указан ряд мер, использование которых, по мнению авторов, должно увеличить срок службы металла. Для предотвращения образования сульфатов, являющихся основной причиной К со стороны огня, рекомендуется добавление к углю SiO_2 в виде тонкоизмельченного песка, который, взаимодействуя с SO_3 золы, образует стекло с высокой т-рой плавления. Легирование аустенитных сталей V увеличивает их прочность при высокой т-ре, однако эти стали подвергаются сильному окислению при 650°, вследствие чего они не рекомендуются в качестве конструкционного материала для высоких т-р. Для указанных целей рекомендуется легирование аустенитных сталей B.

А. Матлис

71158. **Защита от коррозии теплообменников. Феррис** (The protection of heat exchangers against corrosion. Ferris L. C.), Brit. Chem. Engng, 1957, **2**, № 3, 122—127 (англ.)

Описывается характер коррозионных разрушений теплообменников. Рекомендуются методы защиты их от коррозии.

Г. Вашин

71159. **Литой насос из нержавеющей стали для перекачивания агрессивных электролитов. Шофер** (Cast stainless pump handles corrosive electrolytes. Shoefer E. A.), Plating, 1958, **45**, № 4, 366—367 (англ.)

71160. **Стойкость нержавеющих сталей против коррозии. Коломбо** (Resistenza alla corrosione degli acciai inosidabili. Colombo Giampiero), Acciaio inossidabile, 1957, **24**, № 4, 84—95 (итал.)

Приводятся данные о коррозионной стойкости различных (Ni, Cr, Ni-Cr, Cr-Mn и Cr-Ni-Mn) нержавеющих сталей, которые классифицированы по их свойствам. Приведены хим. составы Cr, Cr-Ni, Cr-Ni-Mn-сталей. Рассмотрены механизм, виды коррозии, а также механизм и техника пассивации сталей.

Я. Лапин

71161. **Исследование коррозии нержавеющих сталей типа 18-8 в растворах ураниловых солей. Куроянаги, Синода, Хасигути, Ито** (Kuroyanagi Takshi, Shinoda Noboru, Hasiguti Ryukiti, Ito Goro), Тэцу то хаганэ, Tetsu to Takashi, Shinoda Noboru, Hasigpti hagané, J. Iron and Steel. Inst. Japan, 1957, **43**, № 12, 1312—1317 (японск.; рез. англ.)

С целью выбора конструкционной стали для гомог. реактора изучалась коррозионная стойкость (КС) Cr-Ni-сталей 3 марок в р-рах сернокислого (3 *M*) и азотнокислого (0,1—2 *M*) уранила при комнатной т-ре, 50 и 80°. Состав сталей (в %): 1) C 0,04, Cu 0,16, Ni 8,41; Cr 18,33, Mo 0,13; 2) C 0,03, Cu 0,06, Ni 14,11, Cr 16,78, Mo 2,99; 3) C 0,05, Ni 10,22, Cr 17,98, Ti 0,28, Al 0,07. Результаты испытаний показали удовлетворительную КС всех исследованных марок сталей. Скорость коррозии находится в допустимых пределах. Установлено, что КС деталей, находящихся в реакторе, в контакте с р-рами ураниловых солей повышается, если их предварительно выдерживать в этих р-рах 1—3 дня и промыть. Показано также, что облучение γ-лучами несколько повышает КС этих сталей в р-рах азотнокислого уранила.

В. С.

71162. **Коррозия нержавеющей стали в растворе хлорного железа. Либхафский, Ньюкерк** (Corrosion of stainless steel in ferric chloride solution. Liebhafsky H. A., Newkirk A. E.), Corrosion, 1956, **12**, № 2, 48—54 (англ.)

71163. **Некоторые вопросы коррозии железа, меди и алюминия в этиленгликолевых холодильных жидкостях. Томпсон, Лоркинг** (Some aspects of the corrosion processes of iron, copper and aluminum in ethylene glycol coolant fluids. Thompson P. F., Lorking K. F.), Corrosion, 1957, **13**, № 8, t531—t535 (англ.)

Приводятся результаты измерений потенциалов Fe, Al и Cu в системах гликоль — вода, а также влияния на коррозионное поведение этих металлов добавки фосфата триэтаноламина, обычно используемого в качестве замедлителя коррозии (К) в гликолевых холодильных жидкостях. Потенциалы измерялись по отношению к насыщ. каломельному электроду. Показано, что Fe в смеси 30% гликоля и 70% воды при доступе воздуха (ДВ) имеет $E = -0{,}2$ *в*, без ДВ $-0{,}75$ *в*; в той же смеси с добавкой триэтаноламинфосфата при ДВ $-0{,}26$ *в*, без ДВ $-0{,}71$ *в*. Микроэлектрод из Cu в чистом гликоле (pH 7) имеет $E = +0{,}2$ *в* при ДВ и $-0{,}11$ *в* без ДВ; в смеси 30% гликоля и 70% воды $E = -0{,}3$ *в* при ДВ и $-1{,}0$ *в* без ДВ. Показано, что ионы Cu, образующиеся при К Cu, стабилизируются добавкой триэтаноламинфосфата. Cu переходит в р-р в виде голубого медно-аммиачного комплекса, который на поверхности Fe или Al осаждается, вызывая местную К. Добавка к р-ру триэтаноламинфосфата непосредственного влияния на К Al и Fe не оказывает, К же Cu усиливает, с образованием устойчивого комплекса. Свежеперегнанный гликоль не вызывает К, при нагреве он становится агрессивным, при этом значение pH падает до 4.

Я. Лапин

71164. **Коррозионнохимическое поведение цветных металлов в нейтральных и кислых фтористых солях щелочных металлов. II. Коррозионнохимическое поведение алюминия в растворах соляной кислоты и едкого натра, содержащих нейтральные и кислые соли щелочных металлов. Кёлер** (Das korrosionschemische Verhalten der Nichteisenmetalle gegen Alkalimono- und Alkalihydrogenfluoride. II. Korrosionschemisches Verhalten von Aluminium in alkalimono- und alkalihydrogenhaltigen Salzsäure- und Natriumhydroxydlösungen. Köhler W.), Werkstoffe und Korrosion, 1958, **9**, № 1, 20—25 (нем.; рез. англ., франц.)

Коррозия 99%-ного Al в р-рах KF через несколько дней прекращается, в р-рах KF·HF Al корродирует умеренно, а в р-рах $(NH_4)F \cdot HF$ — сильно. В 0,1 н. HCl коррозия Al незначительна (0,8 *г/м² сутки*), при добавлении же в р-р фторидов скорость коррозии (СК) сначала сильно возрастает, затем уменьшается, но остается больше чем в чистой к-те. В 0,1 н. NaOH СК Al велика (в среднем 93 *г/м² сутки*). При добавлении фторидов СК резко снижается. В оптимальных условиях СК Al в 0,1 н. NaOH уменьшается на 98%. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 24454.

Ю. Аронсон

71165. **Тантал как коррозионностойкий материал. Кокс** (Tantalum as a corrosion resistant material. Cox F. G.), Corros. Prevent. and Control, 1958, **5**, № 3, 44—48 (англ.)

Обзорная статья. Приведены данные по коррозии Ta в различных средах (р-ры органич. и неорганич. к-т, солей, жидкие металлы, газы при высоких т-рах) и областях его применения. Библ. 11 назв.

М. Мельникова

71166. **Коррозия и эрозия судовых винтов. Бреме, Мёллер** (Korrosion und Erosion an Schiffspropellern. Brehme Hans, Möller Joachim), Hansa, 1956, 93, № 12-13, 540—547 (нем.)

71167. **Проблема коррозии свинцовых кабелей. I. Хесс, Дюбюи** (Probleme der Bleikabelkorrosion. I. Mitt. Hess W., Dubuis K.), Techn. Mitt. PTT, 1956, **34**, № 4, 172—179 (нем., франц.)

71168. Защита от коррозии металлическими покрытиями. Массар (Protection par les revêtements métalliques. Massard M.), Parfums, cosmét., savons, 1957, № 142, 51—55 (франц.)

Описан механизм защиты от коррозии металлич. покрытиями. Кратко описаны методы нанесения Zn, Cd, Sn, Pb, Al, Cu, Ni, Ag, Au и Rh-покрытий и области их применения. Я. Матлис

71169. Коррозия металлов в сооружениях. Поведение меди. Бейкер, Карр (Corrosion of metals in buildings. The behaviour of copper in buildings. Baker S., Carr E.), Chemistry and Industry, 1957, № 41, 1332—1336 (англ.)

Рассматривается возможность применения Cu для покрытий крыш и водопроводных сооружений в связи с ее высокой коррозионной стойкостью. В атмосферных условиях на Cu образуется защитный слой зеленого цвета (патина). Патина, полученная искусственно хим. или электрохим. путем, не обладает требуемыми защитными свойствами. В атмосфере помещения Cu и ее сплавы подвергаются потускнению, при наличии полировки этого не происходит. В водопроводной воде Cu с внутренней стороны слабо корродирует, с наружной — слабо тускнеет. Допустимое содержание Cu в водопроводной воде не должно превышать 3 ч. на 1 млн. ч. воды, при содержании 5 ч. на 1 млн. вода приобретает металлич. вкус. Я. Лапин

71170. Коррозия металлических материалов и металлических защитных покрытий в воздухе, загрязненном промышленными газами. Шикорр (Die Korrosion metallischer Werkstoffe und metallischer Schutzüberzüge in Industrieluft. Schikorr Gerhard), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1958, 24, № 2, 33—46 (нем.)

Приведен состав воздуха некоторых промышленных районов Германии в различное время года, указаны составные части воздуха, которые наиболее интенсивно способствуют коррозии, и их действие на металл. Особое внимание уделено рассмотрению коррозии, происходящей при воздействии SO_2. Коррозия под действием SO_2 может быть значительно уменьшена при наличии на металле защитного Pb-покрытия. Е. Ляхович

71171. Травление металла парами кислоты. Росси-Ланди (Il decapaggio dei metalli in fase gassosa Rossi Landi G.), Riv. mecc., 1955, 6, № 127, 41 (итал.)

71172. Защита от коррозии с помощью гальванических покрытий. Эльце (Korrosionsschutz durch galvanisch abgeschiedene Metallüberzüge. Elze J.), Metall, 1958, 12, № 1, 32—38 (нем.)

Обзор основных свойств гальванически осажденных металлич. покрытий. Особое внимание уделено вопросу коррозионного поведения системы «защитное покрытие — основной металл». Приводятся рекомендуемые толщины покрытий для защиты металлов в различных условиях. Описываются основные свойства следующих покрытий: Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Pb, Ag, Au, Rh, Fe, In, Co, Mn, Cu-Zn, Cu-Sn, Sn-Zn, Sn-Ni, Sn-Pb и др. Л. Хилькевич

71173. Дальнейшее развитие техники металлизации. IV. Рейнингер (Weiterentwicklung der Metallspritztechnik (IV). Reininger H.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 11, 361—365 (нем.)

Обзор по вопросам развития в последние годы техники металлизации. Рассматриваются антикоррозионные и окалиностойкие покрытия, изготовление и области применения металлизированных подшипников скольжения, а также ремонт аппаратуры с использованием методов металлизации и др. Характеризуются коррозионная стойкость и применимость в различных средах и для различных машин, аппаратов и деталей Zn- и Al-покрытий, нанесенных методом распыления. Приводятся случаи использования метода металлизации для осуществления декоративных и в то же время защитных покрытий, напр. покрытия памятников из неметаллич. материалов бронзой. Помимо этого, рассматриваются: влияние отдельных факторов на пористость покрытия, влияние пористости покрытия на работоспособность и нагружаемость подшипника, сравнивается работоспособность сплошных и металлизированных подшипников при различных режимах смазки. Подчеркивается, что металлизированные подшипники лучше работают в условиях недостаточной подачи смазки, чем сплошные. Приводятся схемы приспособлений и образцов, применяемых для испытания металлизированных покрытий. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 29166. А. Тумовский

71174. Пламенное напыление неметаллических защитных покрытий на металлические поверхности. Рейнингер (Flammspritzen nichtmetallischer Schutzschichten auf Metalloberflächen. Reininger H.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 12, 393—400 (нем.) Обзор. Библ. 72 назв. См. РЖХим, 1956, 8738. В. Левинсон

71175. Защита аппаратуры и трубопроводов от коррозии горячепламенным разбрызгиванием. Риттер фон-Рюлинг (Innen- und Außenschutz von Rohrleitungen und Apparaten durch Heiß-Flammspritzverfahren. Riter von Rüling F.), Techn. Mitt., 1957, 50, № 7-8, 311—316 (нем.)

Приводятся методы нанесения защитных покрытий (П) набрызгиванием. Рекомендуется применять материалы, которые дают плотные беспористые П. Желательно, чтобы защищаемые поверхности были предварительно нагреты. Нагревание набрызгиваемого материала достигается в распылителе особой конструкции или в дополнительно нагревающих аппаратах. Наиболее распространен метод набрызгивания уже расплавленной жидкой массы, напр. битумов, в нагревательных аппаратах, откуда она подается по шлангам к разбрызгивающей установке. Этим методом достигается хорошее качество П и высокая производительность. Сам процесс набрызгивания осуществляется сжатым воздухом или паром. Рассматриваются различные конструкции разбрызгивающих установок и указываются их недостатки. Автор рекомендует новую конструкцию, которая лишена многих недостатков. Среди применяемых защитных П наиболее хорошо зарекомендовали себя каменноугольные смолы и битумные смеси. Иногда целесообразно применять окраску и затем набрызгивание. Толщина защитного слоя в общем должна составлять $\geqslant 400—800$ μ. Р. Салей

71176. Нанесение металлических покрытий из газовой фазы. Штрашилль (Die Herstellung metallischer Oberflächenschichten aus der Gasphase. Straschill Max), Beiztechnik, 1957, 6, № 10, 116—119 (нем.)

Приводится описание способов нанесения металлич. покрытий из парообразных соединений металлов (М) методом термодиффузии. Описаны также методы катодного распыления и напыления М при высоком вакууме. Из газовой фазы наносят не только покрытия из чистых М, но и сплавы, окислы, сульфиды и фториды М. Различные украшения покрывают тонкими слоями благородных М, иногда чередуя металлич. и неметаллич. слои. Зеркальные слои из родия наносят на тонкополированное стекло и пластмассы. Для оптич. целей наносят полупрозрачные слои благородных М. Для произ-ва слаботочных конденсаторов производят непрерывное напыление Zn, Cd, Al и Cu на бумажную ленту. Эти методы применяются и для покрытия зеркал прожекторов. Ю. Аронов

71177. **Защита металлов. Алитирование. Серра** (Protección de metales. Recubrimiento con aluminio en baño fundido. Serra Manuel), Rev. cienc. apl., 1958, 12, № 1, 31—42 (исп.)

Обзорная статья. Библ. 58 назв. М. Мельникова

71178. **Применение жидкостной цементации для деталей станков. Морозова Е. М., Флоренсова Ф. Р.,** Станки и инструмент, 1957, № 2, 40—41

Приводится состав ванны для жидкостной цементации при массовом произ-ве (в %): Na_2CO_3 76—83, NaCl 14—11 и SiC 6—10. Последний служит науглероживающим агентом. Химизм процесса: $2Na_2Co_3 + SiC \rightarrow Na_2SiO_3 + Na_2O + 2CO + C$, выделяющийся атомарный C диффундирует в сталь. Цементацию производят в интервале т-р 860—900°. Глубина цементированного слоя при этом 0,10—0,20 *мм*. Производительность ванны 1,0 *т* в смену. Описана технология процесса. Жидкостная цементация рекомендуется для шестерен, пальцев, втулок, осей, винтов и др. После закалки детали подвергают отпуску при 180—200°. Г. Вашин

71179. **Коррозия азотированной стали продуктами сгорания сернистого топлива. Романцева Л. М., Солодкин И. С.,** Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, 99, 87—93

С целью выяснения причины коррозии азотированной стали 38 ХМЮА (I) продуктами сгорания сернистого топлива и нахождения путей снижения скорости коррозии (СК) исследовалось влияние содержания S в топливе на СК I; действие H_2SO_4, H_2SO_3, H_2CO_3, HNO_3, HCOOH, CH_3COOH, масляной к-ты и их смесей на I; влияние присадок в топливо диэтиланилина, дифениламина, бутилфосфата и гексилфосфата на коррозионную активность продуктов сгорания. В первом случае использовалось топливо с содержанием S 0,11; 1,5 и 2,2%. Проведенные испытания показали, что СК I прямо пропорциональна увеличению процентного содержания S в топливе. Подвергнутая действию продуктов сгорания топлива I продолжает корродировать во влажной атмосфере тем интенсивнее, чем больше было действие продуктов сгорания. В дальнейших исследованиях СК определялась по кол-ву выделившегося водорода. Из приведенных к-т наиболее агрессивной по отношению к I оказалась H_2SO_4. При действии H_2SO_4 СК возрастает со временем (в пределах 10-часового опыта). Другие к-ты вызывали значительно меньшие коррозионные потери. Добавление к H_2SO_4 других(из указанных) к-т снижает СК I по сравнению с коррозией в чистой H_2SO_4. Насыщение HNO_3 угольным и сернистым ангидридом значительно увеличивает агрессивность этой к-ты по отношению к I. Считают, что основным агрессивным компонентом из возможных продуктов сгорания сернистого топлива является H_2SO_4. В третьем случае опыты проводились в тех же условиях, что и в первом случае, но с добавлением к топливу указанных присадок в кол-ве 1 об.%. Исследованиями установлено, что введение в топливо присадок снижает СК I, причем тем больше, чем меньше S в топливе. Из перечисленных добавок наиболее эффективными оказались фосфаты. А. Тумовский

71180. **Методы химической обработки поверхности черных и цветных металлов с целью защиты их от коррозии. Маху** (Chemischer Oberflächenschutz. von Eisen- und Nichteisenmetallen. Machu Willibald), Blech, 1958, 5, № 4, 70—78 (нем.)

Описаны пассивирование, оксидирование, хроматирование, сульфидирование, азотирование, нанесение гальванич. покрытий и применяемая аппаратура. Библ. 85 назв. М. Мельникова

71181. **Покрытие Cr-22 для магния. Мак-Нилл** (The Cr-22 coating for magnesium. Mc-Neill Wm.), Metal Finish., 1955, 53, № 12, 57—59 (англ.)

Описан метод хроматирования Mg и его сплавов. М. Мельникова

71182. **Защита металлов от коррозии. Торре** (La protección de los metales. Torre Osvaldo L.), Ingenieria e ind., 1957, 25, № 282, 111—112, 114 (исп.)

Описаны методы фосфатирования, свойства и области применения фосфатных покрытий. М. Мельникова

71183. **Современная ванна для фосфатирования с хлоратным катализатором. Хейнзелман** (The modern chlorate-accelerated phosphating bath. Heinzelman Edward, Jr), Organic Finishing, 1957, 18, (исп.)

См. РЖХим, 1958, 4983.

71184. **Фосфатирование для завершающих операций покрытия металла. 2. Выбор оборудования. Фишлок** (Phosphating processes and their applications in metal finishing. 2. Choice of plant. Fishlock D. J.), Prod. Finish., 1957, 10, № 7, 73—85 (англ.)

Обзор по вопросам хим. и механич. очистки металла и выбору способа очистки в зависимости от желаемого типа фосфатной пленки и природы фосфатируемого материала. Рассматриваются различные способы фосфатирования, промывки, высушивания изделий и нанесения дополнительного покрытия на фосфатируемые поверхности (эмали, лаки, смазки, воск и т. п.). Описано оборудование для установок, обслуживаемых ручным конвейером, и для автоматич. установок, системы обогрева фосфатных ванн, удаление из них шлама и паров, образующихся в процессе фосфатирования. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 36599. В. Лукинская

71185. **Никелефосфорное аморфное немагнитное, каталитически осажденное покрытие. Больский** (Un recouvrement nickel-phosphore amorphe non magnétique, déposé catalytiquement. Boolsky R.), Rev. internat. horlog., 1958, № 1, 17—23 (франц.)

Описаны природа и основные свойства Ni-покрытий, получаемых хим. методом. Перечислены основные преимущества хим. никелирования (ХН) в часовой пром-сти: возможность получения равномерных осадков по толщине независимо от формы деталей, покрытий заданной толщины, немагнитных осадков; нанесения Ni на неметаллич. материалы; пайки и сварки легких металлов (Al, Ti, Be) и др. Приведена схема непрерывной промышленной установки для ХН по способу Kanigen. Приводятся микроструктуры получаемых осадков, показывающие основные преимущества Ni-P-покрытий перед электролитич. Ni-покрытиями. Указывается, что промышленные непрерывные установки для ХН экономичны только при массовом произ-ве деталей. М. Матлис

71186. **Процесс покрытия деталей больших размеров в автоматах. Синсир** (Operating the world's largest flow coating macine. Sincere John), Metal Prod. Manufact., 1957, 14, № 11, 38—41 (англ.)

Для защиты стальных деталей (Д) от коррозии их фосфатируют в р-ре, содержащем 40 *г/л* фосфата железа, 0,755 *г/л* NaOH. Защитные свойства фосфатной пленки повышаются после хроматной обработки ее в р-ре, содержащем 1.33 *г/л* хромовой к-ты. После нанесения фосфатной пленки Д высушивается в течение 7 мин. при 149° и охлаждается 8 мин. при комнатной т-ре. Затем Д покрывается краской на основе эпоксидной смолы. Верхняя часть Д покрывается слоем в 100—250 μ, а нижняя часть в 200—250 μ. Время сушки 13,5 мин. Краска на основе эпоксидной смолы полимеризуется и отверждается при 187°. Такое покрытие хорошо противостоит коррозии Д и сохраняет их внешний вид. Н. Барабошкина

71187. Предупреждение коррозии, вызванной сульфатным скипидаром. Рис (Ammonia for control of corrosion from sulphate turpentine. Reese John E.), Tappi, 1955, 38, № 8, 472 (англ.)

71188. Сульфат натрия в газовых турбинах. Саймонс, Браунинг, Лебхавский (Sodium sulfate in gas turbines. Simons Edward L., Browning George V., Liebhafsky H. A.), Corrosion, 1955, 11, № 12, 17—26 (англ.)

71189. Развитие процесса никелирования без наложения тока. Соловьев Н. А., Вестн. машиностроения, 1958, № 3, 82—84

Обзорная статья. Библ. 13 назв. М. Мельникова

71190. Свойства покрытия Н. А. Е. для Mg-сплавов. Хиггинс (On the H. A. E. process for the protection of magnesium-rich alloys. Higgins W. F.), Light Metals, 1957, 20, № 230, 150—151 (англ.)

Получаемое электрохим. способом покрытие НАЕ характеризуется плотностью, твердостью и хрупкостью, обладает известной пористостью, уплотняется и гидрофобизируется расплавленным воском. Эффект защиты не вызывается пассивацией поверхности ионами электролита, а связан с простой механич. изоляцией поверхности от коррозионной среды. Толщина пленки ~100μ. Защитное действие усиливается последующим пропитыванием хромпиком. По способу НАЕ преимущественно обрабатывается литье, а не деформированные изделия. Обработка склепанных и сварных узлов неэффективна. В результате НАЕ-обработки значительно (до 40% и более) снижается усталостная прочность Mg-сплавов. Покрытие не обладает способностью к «самозалечиванию» в местах царапин и других механич. повреждений. Оно применяется для защиты от коррозии и в целях термоизоляции изделий из Mg-сплавов. А. Шрейдер

71191. Проектирование и техника применения конструкционных пластических масс. Феннер, Уиттьер (Design and engineering of plastic materials of construction. Fenner O. H., Whittier R. P.), Corrosion, 1956, 12, № 12, 35—40 (англ.)

Приводятся примеры применения пластич. масс в качестве конструкционных материалов для защиты от коррозии ротационных сушилок и абсорберов. Описаны способы изготовления из армируемых стекловолокон и винипласта труб, газоходов и др. Указываются области применения труб из пластмасс, а также приводятся данные по механич. прочности, максим. рабочему давлению и т-ре по сравнению с металлич. трубами. Г. Вашин

71192. Пластмассы в борьбе с коррозией. Часть 2. Выбор материала и способ его использования. Декан (Les matières plastiques en anticorrosion. 2me partie. Choix des matériaux et de leur mode d'utilisation. Décans V.), Offic. mateères plast., 1957, 4, № 42, 60—64 (франц.)

Рассматривается ряд материалов: эбонит, каучук, неопрен, полиизобутилен, полихлорвинил, сополимер хлорвинила и винилацетата, полиэтилен, полистирол, полиметилметакрилат, этоксилиновые смолы: аралдит и эпикот, полиэфиры, суперполиамиды, фенопласты, полицианаты, хлорированный каучук, политетрафторэтилен — как антикоррозионные материалы. Приводятся данные по их стойкости к к-там, основаниям, солям, газам, органич. и пищевым продуктам. В отдельных случаях указываются пределы конц-ий и т-ры, способы обработки пластмасс. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 47155. Т. Фабрикант

71193. Применение труб из поливинилхлорида для агрессивных гальванических растворов. Лонг (Polyvinyl chloride pipe handles corrosive plating solutions Long T. F.), Plating, 1957, 44, № 9, 975—978 (англ.)

Описан опыт применения труб из полихлорвинила в цехах гальванич. покрытий. Обладая рядом ценных свойств (уд. вес в 2 раза меньше, чем у Al, хорошие механич. свойства, высокая хим. стойкость), поливинилхлорид был успешно применен не только для изготовления трубопроводов, но и для фитингов и арматуры. Приводятся данные по эксплуатации трубопроводов из поливинилхлорида длиной до 100 *м*, диаметром до 50 *мм* и при 65°. Г. Вашин

71194. Производство «Токабата» и его применение для изготовления химической аппаратуры. Мацумото Сакаэ, Токай дэнкёку гихо, Tokai Technol. J., 1955, 16, № 2, 26—41 (японск.)

Описаны физ. и хим. свойства «Токабата» (графита, пропитанного синтетич. смолами), метод его изготовления и применения для изготовления хим. аппаратуры. М. Гусев

71195. Новый материал для покрытия полов во влажных и коррозионных условиях.— (New floorsurfacing material for wet and corrosive locations.—), Power Engng, 1958, 62, № 2, 83 (англ.)

Новый материал для покрытия полов по своим свойствам можно сравнить с плитками. Материал обладает очень малой усадкой, низким коэф. расширения и исключительной прочностью к изгибу. После воздушной сушки в течение 28 дней прочность материала на сжатие ~457 *кг/см*². Адгезия к бетону на отрыв 41 *кг/см*², на сдвиг 32,6 *кг/см*². К металлу адгезия практически такая же. Материал применяется для покрытия бетонных и деревянных полов в сильно агрессивных условиях. Т. Фабрикант

71196. Свойства, описание, испытания и рекомендации покрытий на основе смолы из каменноугольного дегтя. Часть 2. Покрытия, применяемые в холодном виде. Фэр. (Properties specifications, tests and recommendations for coal tar coatings. Part 2. Cold applied coatings. Fair W. F., Jr), Corrosion, 1956, 12, № 12, 29—34 (англ.)

Рассматривается 5 групп холоднонаносимых защитных покрытий на основе каменноугольной смолы, стойкие против влаги и водяных паров. 1. Композиции без наполнителя с т. размягч. 60—65,5° разб. р-рителем, с т. кип. 150—200°. Они дают твердую блестящую пленку черного цвета, устойчивую против дымов, воды и атмосферных воздействий. 2. Те же композиции, но с минер. наполнителем, дают матовую пленку толщиной слоя ~ 0,2 *мм*; применяются для более тяжелых коррозионных условий, при тех же т-рах, что и 1-я группа. Наносятся кистью или распылением после тщательного перемешивания. 3. Композиции на основе пластифицированной каменноугольной смолы, разбавленной сольвент-нафтой с добавкой минер. наполнителя, представляющая собой густую пасту. После нанесения на поверхность и улетучивания р-рителя композиция образует матовую пленку черного цвета толщиной ~0,5 *мм*. Применяется для защиты подземных сооружений и трубопроводов, там где горячие покрытия на основе каменноугольной смолы не применимы. 4. Водн. дисперсии смолы, обычно с добавкой наполнителя. Р-ритель применяется для разбавления при диспергировании. Дисперсии нужно наносить по праймеру, если поверхность свежеочищенная, так как они содержат значительные кол-ва воды; по улетучивании воды и р-рителя образуют матовую пленку темно-серого цвета. Устойчивы к т-рам от —10 до +93,5°, но не рекомендуются в условиях постоянного погружения. В качестве грунтовки применяют «Вашпраймеры», хорошо совмещающиеся со смолой, и в последнее время праймеры на основе эпоксидных смол. 5. Жидкие композиции, напоминающие покрытия 1-й группы, применяются для за-

защиты водопроводов, водн. хранилищ и пр. Часть I см. РЖХим, 1958, 38162. Т. Фабрикант

71197. **Защита от коррозии в Турции при помощи пламенного напыления каменноугольного пека по методу «Colarit». Штерн** (Korrosionschutz mit Steinkohlenteerpech im Colorit-Frammspritzverfahren in der Türkei. Stern Harald), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 12, 736—738 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан способ защиты от коррозии гидротехнич. сооружений электростанции, возведенной в Турции на реке Сакария, при помощи пламенного напыления каменноугольного пека по методу «Colarit». Рассмотрены главным образом вопросы, связанные с организацией произ-ва работ по этому методу и те организационно-технич. трудности, которые возникают при подобных работах в индустриально неразвитых странах. Подчеркивается, что работы, проведенные на этой гидроэлектростанции, показывают возможность эффективного применения этого метода как для крупных, так и для мелких объектов. А. Тумовский

71198. **Борьба с коррозией. Марти** (Lutte contre la corrosion. Marty R.), Ind. franç.— achats et entret. matér. industr., 1957, 6, № 62, 457, 459 (франц.; рез. англ.)

Рассматриваются вопросы подготовки поверхности металла под окраску и состояние уже окрашенных изделий. Делается вывод, что выбор подготовки поверхности металла под окраску зависит от многих факторов, однако необходимость тщательной подготовки бесспорна. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 1608. И. Шварц

71199. **Окраска горячеоцинкованной стали. Ван-Эйнсберген** (La finition par peinture de l'acier galvanisé à chaud. Van Eijnsbergen J.-F.-H.), Peintures, pigments, vernis, 1958, **34**, № 1, 5—9 (франц.)

Окраска деталей и сооружений, изготовленных из горячеоцинкованной стали, применяется при необходимости увеличения их срока службы в условиях эксплуатации в сильно загрязненной атмосфере для декоративных целей, маскировки военных сооружений и восстановления прокорродированных покрытий. Перечислены механич. и хим. методы обработки Zn-покрытий, обеспечивающих хорошую адгезию с ними лакокрасочных покрытий, и виды красок, применяемых для этих целей. Для восстановления прокорродированных Zn-покрытий применяются краски, содержащие 92—95% Zn-пудры и 8—5% связующего. Я. Матлис

71200. **Коррозия водяных экономайзеров при сульфитировании питательной воды. Деев И. Т.** В сб.: Внутрикотловые физ.-хим. процессы, водоподготовка и водн. режимы котлов на электрост. высоких и сверхвысоких параметров. М., АН СССР, 1957, 334—338

Описаны случаи кислородной коррозии труб водяных экономайзеров вследствие ослабления внимания к работе термич. деаэраторов. Указывается, что коррозия вызвана действием O_2, не прореагировавшего с сульфитом, особенно при «проскоках» кислорода. Автор объясняет эти явления недостаточной продолжительностью контакта сульфита с O_2 на участке от питательных насосов (место ввода No_2SO_3) до водяных экономайзеров (34—38 сек.), а также торможением этой р-ции под действием органич. в-в, содержащихся в питательной воде. А. Мамет

71201. **Влияние замедлителей коррозии на активность и окисляющую способность дымящей азотной кислоты. И Динь-бу** (Effect of inhibitors in fuming nitric acid on corrosion and oxidation. Yee Tin Boo), Corrosion, 1958, **14**, № 2, 42—44 (англ.)

0,1% галоидных добавок тормозит коррозию в среде дымящей HNO_3 (I). Однако одновременно с торможением такие замедлители коррозии влияют на окислительные свойства I. Для выяснения и уточнения этих особенностей изучалось влияние примесей (в %): J_2 0,5, J_2O_5 0,5, KJ 1,0, KJO_3 0,5, NH_4F 0,5, CaF_2 0,5, HF 1,0, NaF 0,5, Na_3AlF_6 0,5 и осадка 0,13 (получающегося при взаимодействии белой I, *н*-октана, HF и NH_4OH) на скорость коррозии образцов из аустенитной нержавеющей стали в среде белой I, которое показало, что добавки по 0,5% J_2, J_2O_5, KJ, CaF_2, NH_4F и HF усиливают, а остальные примеси понижают окисляющую способность белой I по отношению к *н*-октану. А. Шрейдер

71202. **Защитная эффективность оснований, получаемых из каменноугольной смолы, и их производных при воздействии кислот на сталь. Ито** (Ito Mitsuomi), Кору тару, Coal Tar, 1956, 8, № 5, 9—13 (японск.)

Изучался вопрос о торможении скорости коррозии стали под воздействием к-т при использовании в качестве замедлителей коррозии (ЗК) компонентов и фракций, содержащих основания, получаемые из каменноугольной смолы, и галоидные производные алкилпиридина. Установлено, что высококипящие фракции, состоящие из нескольких компонентов, более эффективны, чем взятые основания в отдельности. Высокую эффективность показали высококипящие фракции, содержащие ~0,1% хинолина. Из галоидных производных алкилпиридина хорошие результаты показали алкильные группы с содержанием атомов С 8—12. Из галогенов лучшие результаты показали в качестве ЗК йодиды, менее эффективны бромиды и хлориды. Хорошие результаты показали также и при использовании в качестве ЗК производные хинолина. М. Гусев

71203. **Защита от коррозии при упаковке и хранении деталей. Пейн** (Prevention of corrosion in packaging and storage. Paine F. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 10, 288—291 (англ.)

Описываются возможные случаи коррозии упакованных металлич. изделий и приводится схема защиты их при упаковке. Рассмотрены также факторы, влияющие на выбор того или иного метода упаковки. Г. Вашин

71204. **Изучение коррозии в результате воздействия промышленной воды (очищенной сточной воды бумажной промышленности) и методы борьбы с коррозией. 1-е сообщение. О коррозии железа. 2-сообщение. Влияние добавки мыл в воду и катодная защита как метод борьбы с коррозией. Ава, Ямамото** (Awa Nobuteru, Yamamoto Yoichi), Нихон дайгаку когаку кэнкюсё ихо, J. Res. Inst. Technol., Nihon Univ., 1957, № 16, 272—276; 277—280 (японск.; рез. англ.)

1. Fe-пластинка, погруженная в промышленную воду, очень быстро подвергается коррозии (К); скорость К приблизительно вдвое больше, чем скорость К в дистил. ключевой и водопроводной воде. Причиной интенсивной К Fe является наличие в воде солей (сульфаты, соли аммония и т. д.), конц-ия которых в промышленной воде в 2—10 раз больше, чем в обычной. Предлагается 2 метода борьбы с К: катодная защита и применение замедлителей К.

2. В случае катодной защиты Fe-пластинки применяют Zn-аноды, площадь поверхности которых 1/50—1/80 от площади Fe-пластинки. Защита от коррозии может осуществляться добавкой 0,1—0,2% мыльной воды в промышленную воду. Защитное влияние мыльной воды незначительно уменьшается в случае ее высыхания. Из резюме авторов

71205. Коррозия в циркуляционных системах и методы борьбы с ней (La corrosione nei sistemi a circolazione d'acqua e alcuni mezzi per combatterla. **P. R.**), Garage e officina 1958, 6, № 62, 61—63 (итал.)

Описана обработка воды хроматами, силикатами, фосфатами и их смесью; при этом на внутренней поверхности трубопроводов образуются защитные пленки. В качестве органич. замедлителей коррозии применяют соединения серы, гидразины, амины, глюкозаты Cr и Na, причем последние коагулируют растворимые продукты коррозии. М. Мельникова

71206. Коррозия блуждающими токами. Турко (Corrosioni da correnti vaganti. Turco T. A.), Pitture e vernici, 1957, 13, № 9, 589—592 (итал.)

Описан механизм коррозии трубопроводов под влиянием блуждающих токов. Указаны способы и приведены схемы защиты трубопроводов в почве путем приложения внешнего тока, применения Zn и Mg-протекторов, а также с помощью окраски и обертывания битумными материалами. Я. Лапин

71207. Пути повышения устойчивости противокоррозионных покрытий подземных трубопроводов в условиях катодной защиты. Андреева Е. А., Красноярский В. В., Булаев В. И., Стр-во предприятий нефт. пром-сти, 1958, № 1, 7—10

Отмечается, что при защите от коррозии подземных трубопроводов изоляционными покрытиями в комбинациях с катодной защитой (КЗ) при слишком больших отрицательных потенциалах, возникает возможность отслаивания из-за повышения щелочности у поверхности металла и выделения водорода. Допустимое значение потенциала КЗ от —1,0 до —1,5 *в* по медносульфатному электроду сравнения. Для увеличения сцепления битумного покрытия и создания таким образом возможности понижения величины максим. защитного потенциала предлагается фосфатирование поверхности стали. Состав ванны фосфатирования предлагается следующий (в *г/л*): H_3PO_4 40, ZnO 15, $NaNO_3$ 10. Изучалось изменение потенциала стали в процессе фосфатирования при различных плотностях катодного тока. Было проведено испытание стойкости фосфатированных образцов стали с битумным защитным покрытием толщиной 3 *мм* под действием катодного тока от —0,77 до —1,92 *в* по каломельному электроду. Стойкость покрытия определялась по изменению омич. сопротивления образца и проходящей силы тока. Результаты электрохим. испытаний, а также осмотр образцов, находившихся в испытании в течение 7 месяцев, показали, что покрытие, нанесенное на фосфатированную поверхность было более стойко, чем без нее. На образцах с искусственно поврежденным покрытием отслаивание покрытий при наличии фосфатной пленки также протекает медленнее. В то время как обычная сталь с битумным покрытием при потенциалах —1,42 и —1,80 *в* по каломельному электроду показала отслаивание, на фосфатированных образцах такого отслаивания не было. В местах повреждения покрытия наблюдалось повреждение фосфатной пленки. В. Притула

71208. Электрохимическая защита резервуаров от действия морской воды. III. Совместное применение анодов из амальгамированного алюминия и цинка высокой чистоты. IV. Изучение покрытий из амальгамированного алюминия и цинка. Сигэно, Хисамацу, Кондзуми, Имаи (Shigeno Hayata, Hisamatsu Yoshihiro, Koizumi Iwao, Imai Shujl), Босёку гидзюцу, Corros. Engng, 1957, 6, № 4, 210—214; 214—216 (японск.; рез. англ.)

Исследовались условия электрохим. защиты стальных резервуаров от действия морской воды. Внутренняя, заржавленная поверхность резервуаров обрабатывалась в течение 72 час. током из расчета 62 *а-ч* на 1 $м^2$ защищаемой поверхности при применении вспомогательных анодов из амальгамированного Al (99,8%). В качестве основных анодов применялся Zn высокой чистоты. Дополнительная обработка в течение 142 час. током 91 *а-ч* на 1 $м^2$ значительно улучшила распределение потенциала на поверхности. Плотность анодного тока, обусловленного вспомогательным анодом, составляла 5 $ма/см^2$, кол-во электричества доходило до 1,5—2,0 *а-ч* на 1*г* потери веса. Средний потенциал на обработанной поверхности составлял —980 *мв* (по н. к. э.). Отрицательный потенциал сохранялся и после прекращения подвода тока. Спустя 70 дней после отключения тока кол-во тока, необходимое для полной защиты, составляло лишь 20 $ма/м^2$. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 47163. Из резюме авторов

71209. Методы коррозионных испытаний. Ладебург (Methoden zur Prüfung des Korrosionsschutzes. Ladeburg Horst), Blech, 1958, 5, № 2, 101—106 (нем.)

Обзор методов коррозионных испытаний металлов (длительных испытаний в естественных условиях, ускоренных и специальных), испытаний эмали, пропитанной древесины и др. Ю. Аронсон

71210. Новый метод определения защитных свойств оксидных пленок. Фортунатов А. В., Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 538—539

71211 К. Коррозия химической аппаратуры. Коррозионное растрескивание и методы его предотвращения. Шварц Г. Л., Кристаль М. М. М., Машгиз, 1958, 204 стр., илл., 8 р.

71212 П. Получение металлических пленок, пропитанных кремнием, на железе или железных сплавах. Идзуми Рёити. Японск. пат. 5863, 14.09.54

Берется расплав, содержащий в качестве основного компонента ферросилиций, феррохром, ферроалюминий (кроме того, в качестве одного из компонентов этот расплав может содержать Al_2O_3, CaF_2 и NH_4Cl). К расплаву добавляют в качестве буфера окись железа и уголь. В расплав помещают изделие из Fe или его сплавов и все это в течение 20—24 час. нагревают при т-ре выше 1000°. Пример. Берется расплав, содержащий 20% ферросилиция (45% Si), 20% феррохрома (55% Cr, 5% C), 4,5% AlSi (69,4% Si), 6% Al_2O_3, 2,5% CaF_2 и 47% порошка, использованного ранее расплава (с небольшим содержанием C). В расплав на 20 час. при 1080° помещают круглый стержень из мягкой стали диам. 12,7 *мм*. Глубина проникновения расплава в стержень 1—2 *мм*. М. Гусев

71213 П. Фосфатирование железа и стали. Итикава Киёси [Кабусики кайся Такиа сэйсакусё]. Японск. пат. 3655, 19.05.56

Р-р для фосфатирования содержит $H_2C_2O_4$, фосфаты щел. металлов, $(NH_4)_2S_2N_6$ и MnO_2, pH р-ра доводят до 1,7—2,2 и в этот р-р при комнатной т-ре погружают предварительно протравленную железную или стальную пластинку на 15—20 мин. и затем промывают ее водой. У фосфатированных деталей отсутствует водородная хрупкость. Пример. Состав р-ра (в *г/л*): $H_2C_2O_4$ 15, $(NH_4)_3PO_3$ 15, $(NH_4)_2S_2O_6$ 20, MnO_2 0,5. В. Зломанов

71214 П. Состав для защиты металла от коррозии. Китинг, Хейсиг (Composition for preventing corrosion of metal. Koating Patrick J., Jr, Heisig Theodore C.) [The Texas Co.]. Пат. США 2785078, 12.03.57

Рекомендуется состав для защитного покрытия внутренней поверхности емкостей, баков или контейнеров, обладающий хорошим сцеплением с поверхностью. Состав наносится кистью, распылением или

другим путем. В него входит талловое масло, кубовые остатки после дистилляции нафтеновых оснований и керосин для разжижения массы. Материал для защитного покрытия может быть также получен путем смешивания (в %): указанных кубовых остатков 25—40, керосина 55—70, смеси таллового масла 2—4 и твердителя диамина 0,4—2. Т. Фабрикант

71215 П. **Покрытие внутренней поверхности труб поливинилхлоридом.** **Нисиока Масамицу, Онидзава Тейдзо, Такахаси Акира** [Сёва Гому Кабусики Кайся]. Японск. пат. 8490, 21.11.55

Тщательно очищают внутреннюю поверхность металлич. трубы. Внутрь ее вставляют трубу из поливинилхлорида, внешний диаметр которой соответствует внутреннему диаметру металлич. трубы, и с обеих сторон закрепляют при помощи фланцев. В трубу под давлением подается пар. Через 15—20 мин. труба из поливинилхлорида размягчается и хорошо сцепляется с поверхностью металлич. трубы. М. Гусев

71216 П. **Покрытие внутренней поверхности труб поливинилхлоридом.** **Масамицу, Такахаси Акира Нисиока** [Сёва Гому Кабусики Кайся] Японск. пат. 8494, 21.11.55

Тщательно очищают внутреннюю поверхность металлич. трубы и один конец ее соединяют со шприц-машиной, а второй с паропроводом. Из шприц-машины под давлением подается поливинилхлорид, который покрывает тонким слоем стенки металлич. трубы. Затем по паропроводу под давлением подается пар и под действием пара поливинилхлорид размягчается и плотно прилипает к стенкам трубы. М. Гусев

71217 П. **Изолирующее покрытие для электропроводов.** **Такеути, Итиро, Танака Сусуму** [Фудзикура Денсен Кабусики Кайся]. Японск. пат. 8945, 7.12.55

К поливинилформалю, поливинилбутиралю, поливинилацеталю и другим смолам группы поливинилацеталей добавляют анилиноальдегидные смолы, полученные в результате конденсации аминов ароматич. группы и альдегидов в присутствии кислых катализаторов. Полученную смесь наносят непосредственно на проводник или на другой изоляционный материал, которым покрыт этот проводник. Провода, покрытые патентуемым составом, обладают высокой эластичностью, высокой термостойкостью, не поддаются воздействию масел и хорошо противостоят истиранию. В. Зломанов

71218 П. **Приготовление грунтового покрытия для металлической поверхности перед окрашиванием или лакировкой.** **Куроива Сигетака, Асахара Теруми.** Японск. пат. 8730, 29.11.55

Способ состоит в том, что к фосфорной к-те или смеси фосфорной к-ты с H_2SO_4 или HCl (к-та) или же к смеси фосфорной к-ты с H_2SO_4 и HCl (к-та), добавляют водн. р-р $(NH_4)_2Cr_2O_7$ или $K_2Cr_2O_7$ и получают таким образом кислый р-р солей $H_2Cr_2O_7$. К полученному р-ру добавляют водн. р-р желатины, казеина или альбумина и эмульсионный р-р красителя, напр., полимеры винилацетата и полученную смесь наносят на поверхность металла. Пример. 1,5 вес. ч. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ растворяют в небольшом кол-ве воды, к полученному р-ру добавляют 1 вес. ч. фосфорной к-ты и получают кислый р-р $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Затем 10 ч. желатины разводят в соответствующем кол-ве воды и смешивают с кислым р-ром $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Полученный р-р смешивают с эмульсией полимера винилацетата. М. Гусев

71219 П. **Стабилизация продукта реакции формальдегида с сероводородом.** **Хамфри, Морс** (Stabilization of formaldehyde-hydrogen sulfide reaction products. Humphrey Earl L., Morse Willard B.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2778801, 22.01.57

Состав, применяющийся для торможения коррозии металлич., особенно подземного, оборудования р-рами сульфидов и CO_2, состоит из смеси жидкого, маслообразного продукта р-ции H_2S с водн. р-ром формальдегида, осуществляемой при т-ре $\sim$ 26,5° в течение $\leqslant$30 час., и 30 об.% смешивающегося с водой органич. соединения, напр. CH_3OH, C_2H_5OH, *изо*-C_3H_7OH, C_4H_9OH, $HOCH_2CH_2OH$, C_2H_5O, CH_3CH_2OH, $C_4H_9OCH_2CH_2OH$, $CH_3C(O)CH_3$, $C_2H_5C(O)CH_3$, $CH_2(OCH_3)_2$, $CH_3C(O)OCH_2CH_2OH$, $C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$, $C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$, $CH{=}CH{-}CH{=}C(CH_2OH)$ (с мостиком —O— между концевыми атомами: |____O__|), $C_2H_5OCH_3CH_2OC(O)CH_3$, диоксан, либо смеси их (предпочтительно смесь ацетона с диоксаном). В качестве антикоагулянта предлагается добавление 0,05—5 вес.% 1-ацетил-2-тиогидантоина, 2-бензтиазолилгидразина, *о*-диметиламинометил-*п*-октилфенола или дефениламида. H_2S барботируют в 25%-ный водн. р-р формальдегида при $\sim$ 5,5—9° в течение 4 час. до привеса 15,2%. Полученную смесь (40 об. %) растворяют в 60 об.% ацетата и добавляют 0,5 вес.% вышеуказанного антикоагулянта. Л. Герман

71220 П. **Аноды для катодной защиты.** **Сигэнэ Хаята, Футода Метохиса** [Когё Гидзюцу Интё]. Японск. пат., 8260, 15.12.54

Анод выполнен из Fe_2O_3 или PbO_2 и покрыт водонепроницаемой пленкой. В качестве засыпки применяются битум, асфальт, пек, песок, глина, целлюлоза, фенольные или меламиновые смолы. Клеммы и проводник покрыты изоляционным слоем. М. Гусев

71221 П. **Электрохимический метод защиты от коррозии охлаждающих труб с внешним водяным охлаждением.** **Такэсима Тосиити.** Японск. пат. 8913, 7.12.55

Между металлич. охлаждающими трубами (Т) с внешним водяным охлаждением помещаются электроды (Э), имеющие форму стержней. Таких Э берут по одному на каждую Т или по несколько штук. Между Т и Э помещают изоляционный материал (ткань). Т по 19 шт. в ряд установлены параллельно в 10 рядов на расстоянии 195 *мм* между ними. В качестве Э взяты стальные и Al-стержни. В качестве охлаждающей жидкости использовали морскую воду, подаваемую со скоростью 50—60 $м^3$ в 1 час. Из выпрямителя подавался постоянный ток напряжением 10 *в* и силой тока 26 *а*. Поскольку смачивается (если судить по результатам опытов) вся поверхность Т, то ток по всей поверхности Т проходит почти с одной и той же плотностью и оказывает почти одинаковое защитное действие на всей поверхности Т. В качестве Э вместо стали и Al могут быть использованы Mg и Zn. В таком случае отпадает необходимость в подаче тока извне. З. Завьялов

71222 П. **Борьба с коррозией в реакционных сосудах.** **Рейнс, Телман** (Control of corrosion in reaction vessels. Raynes Bertram C., Thellmann Edward L.) [Horizons Titanium Corp.]. Пат. США 2783195, 26.02.57

Предложена конструкция аппарата для электролиза расплавленных солей. Аппарат состоит из наружного сосуда, изготовленного из обычной стали, приспособленного (змеевик и т. д.) для нагрева или охлаждения; внутреннего сосуда, изготовленного из пористого коррозионностойкого материала (напр., графит, уголь и т. д.), в котором содержится расплавленная соль или иная высокоагрессивная среда; между этими сосудами имеется пространство, заполненное порошком того же коррозионностойкого материала. В слое этого порошка имеются 3 температурных зоны: наружная — термоизоляция; внутренняя, в которую проникает

жидкая агрессивная среда; промежуточная, в которой эта среда содержится в застывшем состоянии. При осуществлении электролиза расплавленных солей внутренний сосуд служит анодом, а в расплав помещают только один или несколько катодов. А. Мамет

71223 П. Соединения между приводным валом и стержнем мешалки, подвергнутой коррозии. Штёр (Kupplung zwischen Rührerschaft und Antriebswelle von korrosionsgefährdeten Rührwerken. Stöhr Ferdinand) [Schütze A.-G. Gießerei und Maschinenfabrik]. Пат. ФРГ 935425, 17.11.55

Патентуется муфта, предназначенная для соединения вала мешалки, работающей в агрессивных кислых средах, предотвращающая попадание среды на приводной вал и муфту. Приводится схема соединения. Я. Матлис

См. также: Окисление SiC 69875. Р-рение металлов в к-тах 70238. Исследование коррозии 70251. Влияние pH на коррозию 70252. **См. также раздел** *Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия* **и рефераты:** Обработка H_2O 71252. Гальванические покрытия 71438—71456, 71473—71477. Кислотоупорная посуда 71519. Смазки 72035, 72041. Пластмассы 72418—72420, 72425, 72442

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

71224. Новое в области исследования воды. Шиллинг (Neuerungen in der Wasseruntersuchung Schilling K.), Vom Wasser, 1956. Bd 23. Weinheim, 1957, 24—29 (нем.)

Обзор. М. Л.

71225. Контроль жесткости умягченной воды. Дуденков А., Молочная пром-сть, 1958, № 1, 43—44

Контроль производят мыльной пробой. Мыльный р-р готовят такой конц-ии, чтобы 2 *мл* его соответствовали 0,36 *мг-экв/л* жесткости. Если 2 *мл* мыльного р-ра дают устойчивую в течение 3 мин. пену при встряхивании с 100 *мл* исследуемой воды, жесткость последней < 0,36 *мг-экв/л*. В противном случае пробу разбавляют и снова проводят определение. Н. Ваксберг

71226. Принципы исследования и оценки качества питьевых и промышленных вод. Кесс (Grundsätzliches zur Untersuchung und Beurteilung von Trink- und Brauchwasser. Kaeß Altons), Vom Wasser, 1956. Bd 23. Weinheim, 1957, 9—23 (нем.)

Даны методич. указания по отбору проб (с учетом местных условий) и определению некоторых компонентов. Обращено внимание на факторы, влияющие на точность проводимых определений. П. Кандзас

71227. Ускоренный метод анализа воды. Бабачев (Един бърз метод за анализ на води. Бабачев Георги), Рационализация (Бълг.), 1957, 7, № 10, 42—46 (болг.)

Описаны подготовленные к утверждению в качестве стандартов методы определения Fe, Ca^{2+}, Mg^{2+}, общей жесткости и агрессивной CO_2. М. Лапшин

71228. Прямое спектрофотометрическое определение хлоридов в воде. Уэст, Колл (Direct spectrophotometric determination of chloride ion in water. West Philip W., Coll Hans), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, № 11, Part 1, 1485—1492 (англ.)

К 7,4 *мл* р-ра $Fe(ClO_4)_3$ (8 *г* $Fe(ClO_4)_3$, промытого в $HClO_4$, растворяют в нескольких *мл* H_2O и добавляют 70%-ный р-р $HClO_4$ до 1 *л*) добавляют 2,5 *мл* исследуемой воды с конц-ией $Cl^- \leqslant 50$ *мг/л* и доводят до 10 *мл*. Через несколько минут спектрофотометрируют при длине волны 353 *мμ*, используя вольфрамовую лампу. Холостую пробу готовят смешением реактива с водой. Калибровочную кривую необходимо строить для каждого свежеприготовленного р-ра $Fe(ClO_4)_3$. Миним. средняя ошибка определения (3%) наблюдается при конц-ии Cl^- 20 *мг/л*. В случае мутной воды ее осветляют суспензией $Al(OH)_3$. SO_4^{2-} в конц-ии, не превышающей в 6 раз конц-ию Cl^-, определению не мешают. Б. Краснов

71229. Определение окисляемости воды. Бёйденс, Ледан (La détermination de l'oxydabilité des eaux. Buydens R., Ledent R.), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 38, 238—241 (франц.)

Проведено сравнение 3 методов определения окисляемости воды: перманганометрич. (по Кубелю) (ПМ), хроматометрич. (по стандартным методам США) (ХМ) и цериметрич. (ЦМ). Для получения устойчивых р-ров $KMnO_4$ рекомендуется оставлять стоять их 2 недели после приготовления и фильтровать через стеклянный фильтр. При определении окисляемости ХМ рекомендуется применять р-р $K_2Cr_2O_7$ с конц-ией 0,25 н. и не снижать ее до 0,05 н. (как указано в стандартных методах, так как хлориды при этом окисляются только частично); кроме того, не добавлять Ag_2SO_4 в качестве катализатора. При определении окисляемости различных проб воды близкие результаты получены ПМ и ЦМ. ХМ дает значительно более высокие результаты. Отдается преимущество ХМ. Н. Ваксберг

71230. Ускоренный метод определения относительной стойкости сточных вод. Чефалу, Комес (Sopra un saggio accelerato per la determinazione della stabilità relativa delle acque luride. Cefalu M., Comes R.), Nuovi ann. igiene e microbiol., 1957, 8, № 6, 608—614 (итал., рез. англ.)

Показано, что добавка 0,2 *г* глюкозы к пробе СВ (100 *мл*), исследуемой на относительную стойкость, позволяет сократить срок, потребный для наблюдения за обесцвечиванием метиленового синего, с 20 до 3 суток. М. Лапшин

71231. Обнаружение кишечной палочки методом мембранных фильтров при бактериологическом контроле питьевых вод. Нуччотти (La ricerca dei colonbatteri con il metodo delle membrane filtranti nel controllo batteriologico delle acque destinate ad uso potabile. Nucciotti L.), Ann. sanità pubblica, 1957, 18, № 5, 1069—1080 (итал.; рез. франц., англ., исп., нем.)

89 образцов водопроводной и колодезной воды исследовались на наличие кишечной палочки (КП) методом мембранных фильтров (ММФ) и методом бродильных проб (МБП) с последующим высевом на твердую питательную среду. Оба метода дали совпадающие результаты за небольшим исключением, когда ММФ зарегистрировал меньшее кол-во КП, чем МБП. Несмотря на это ММФ обладает многими преимуществами: он позволяет легко и быстро проводить анализ, исследовать большие объемы воды, непосредственно подсчитывать на фильтре микроорганизмы. ММФ менее пригоден для анализа сильно загрязненных вод, но его следует рекомендовать для бактериологич. контроля питьевых вод. Е. Дианова

71232. Современные направления анализа питьевых и сточных вод. Грациадей-Челория (Orientamenti attuali delle metodiche per l'analisi delle acque di alimentazione e di rifiuto. Graziadei Celoria M. L.), Ann. sanità pubblica, 1957, 18, № 5, 1081—1116 (итал.; рез. франц., англ., нем., исп.)

Подробно описаны новейшие методы исследования питьевых и СВ на присутствие бактерий — показателей фекального загрязнения (разновидности кишечной палочки) и на наличие возбудителей инфекцион-

ных заболеваний — сальмонелл, шигелл, а также стрептококков группы Д. Приведена рецептура различных элективных питательных сред, применяемых в настоящее время. Изложены условия выращивания на них микроорганизмов, методы их выделения и индикации. Е. Дианова

71233. **Сообщение о бактериологических исследованиях и разработке методов анализа воды, выполненных в лаборатории санитарно-инженерных исследований университета Флориды. Кайкер** (University of Florida. Advancements in bacteriology and analytical methods. Kiker John E., Jr), Public Works, 1957, 88, № 12, 89—90 (англ.)

71234. **Сравнение результатов бактериологического анализа, полученных стандартным методом разбавления и методом мембранных фильтров. Адамс** (Comparison of standard dilution and membrane filter methods. Adams Reginald B.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, Part 1, № 11, 1452—1458 (англ.)

При анализе речной воды совпадающие результаты были получены в 83,5% проб из 219; в 10,1% проб метод мембранных фильтров (ММФ) дал более высокие, в 6,4% — более низкие результаты, чем метод разбавления. При анализе воды после предварительного хлорирования совпадение наблюдалось в 88,4% случаев из 315; ММФ дал более высокие результаты в 4,1%, более низкие — в 7,5% случаев. При анализе воды после предварительного хлорирования, коагуляции и отстаивания совпадение наблюдалось в 93,3% проб из 315. Оба метода дают практически одинаковый коли-индекс. Е. Дианова

71235. **Применение метода мембранных фильтров для контроля работы биологических очистных сооружений. Белинг, Тон, Лос** (Verwendung der Membranfilter-Methode für die Überprüfung der Wirkungsweise biologischer Abwasserreinigungsanlagen. Beling A., Thon D., Loos K.), Vom Wasser, 1956, Bd. 23. Weinheim, 1957, 241—264 (нем.)

Определялась эффективность работы очистного сооружения в г. Гёттингене путем хим. и бактериологич. анализа СВ, поступающих на очистку, и на различных ее стадиях. Пробы для анализа отбирались в различное время суток, при различной нагрузке, в сухую и в дождливую погоду. Для определения общего числа бактерий (Б) на мясо-пептонном агаре и колититра (КТ) применяли метод мебранных фильтров (МФ). Для учета Б поступающие СВ и СВ после предварительного отстаивания разбавляли в 10 000 раз, СВ после биофильтра и вторичного отстойника и речную воду — в 1000 раз. По 1 *мл* разб. СВ вносили в ~ 30 *мл* стерильной воды и отфильтровывали через МФ, который помещали затем на 1%-ный бульонный агар; посевы выращивали при 37° в течение 24 час. Перед подсчетом выросших колоний для более четкого их выявления МФ помещали на короткое время на картонные диски, пропитанные р-ром метиленового синего. Для определения КТ отфильтровывали по 1 *мл* СВ, разб. в 1000 раз, через 4 МФ; 2 из них помещали на 1%-ный агар Эндо и 2 на картонные диски, пропитанные средой Эндо и смоченные 2,4 *мл* стерильной воды; инкубация проводилась при 38° в течение 18—20 час. Подсчитывались только типичные, с металлич. блеском колонии, дающие на оборотной стороне фильтра темное пятно. Эти исследования, проведенные одновременно с санитарно-хим., позволили установить ряд закономерностей в работе очистных сооружений. Бактериологич. исследования с применением МФ подкрепляют и дополняют результаты хим. исследований и рекомендуются авторами для исследования СВ. Е. Дианова

71236. **Принципы исследования и оценки бытовых и промышленных сточных вод, работы очистных сооружений и самоочищающей способности водоемов.** Хусман (Grundsätzliches zur Untersuchung und Beurteilung von Abwasser, Kläranlagen und Vorflutern. Husmann W.), Vom Wasser, 1956, Bd 23. Weinheim, 1957, 137—147 (нем.)

71237. **Загрязнение поверхностных вод Словакии.** Бошко (Znečisťovanie a čistota povrchových vôd Slovenska. Boško Karol), Vodohospod. časop., 1957, 5, № 4, 305—319 (словацк.; рез. русск., нем.)

71238. **Круговорот азота, серы и фосфора в воде.** Шульце (Der Kreislauf von Stuckstoff, Schwefel und Phosphor im Wasser. Schulze Eberhard), Wasserwirtsch.-Wassertechn., 1958, 8, № 1, 38—40 (нем.)

71239. **Гигиеническая оценка формальдегида как фактора загрязнения водоемов. Назаренко И. В.,** Гигиена и санитария, 1958, № 1, 3—10 (рез. англ.)

Установлено, что при 20° формальдегид (I) сохраняется в воде в конц-ии 5 *мг/л* в течение 5 суток. Порог запаха для I 20 *мг/л*. В конц-ии 500 *мг/л* I полностью подавляет биохим. потребление O_2. При конц-ии I 100 *мг/л* полностью угнетаются процессы нитрификации. На окисление 1 *мг* I требуется 1,07 *мг* растворенного O_2. В соответствии с этим для водоемов 1-и категории допустима конц-ия I $\leqslant$ 1,9 *мг/л*, 2-й категории $\leqslant$3,7 *мг/л*. Установлено, что I в конц-ии 0,5 *мг/л*, дававшийся с питьевой водой крысам в течение длительного времени, не оказывал неблагоприятного влияния, отмечались лишь незначительные изменения условных рефлексов. Допустимая конц-ия I для водоемов предлагается 0,5 *мг/л*. Т. Б.

71240. **Определение токсичности некоторых химических продуктов в отношении пресноводных и морских организмов. Гарретт** (Monsanto Chemical Company. Toxicity investigations on aquatic and marine life. Garrett Jack T.), Public Works, 1957, 88, № 12, 95—96 (англ.)

Приведены значения максим. несмертельных, миним. смертельных и 24-час. переносимых рыбами конц-ий следующих соединений: HCN, лактонитрила, акрилонитрила, 1-циан-1,3-бутадиена, ацетальдегида, 1,2-дихлорэтана, 1,1-дихлорэтана 1,1,2-трихлорэтана, 1,1,1-трихлорэтана. Е. Дианова

71241. **Бесколпачковое дренажное устройство Н-катионитового фильтра. Черепенников И. А.,** Энергетик, 1958, № 3, 16—18

Описано дренажное устройство, изготовленное из фильтровальных керамич. плит № 40 (произ-во Кинешемского з-да), размерами 250 × 250 × 46 *мм*, вес плиты 4 *кг*. Плиты имеют разборное крепление с помощью двутавровых балок. На высоте 25 *мм* от поверхности балок к стенкам фильтра приварены стальные стержни диам. 20 *мм*. Закрепление балок осуществляется клиньями из кизилового дерева. Балки и стержни защищены 4 слоями перхлорвинилового лака. Укладка поддерживающего и двух фильтрующих рядов плит произведена на кислотоупорном силикатном цементе с диабазовым наполнителем. Окисловка готового и просушенного (20—40°, при защите от попадания влаги) устройства производится 10%-ной H_2SO_4 в течение 5 суток. Фильтр с описанным устройством (диам. 2 *м*) работает без изменения качества фильтрата и с той же потерей напора, что и при старом колпачковом устройстве. А. Мамет

71242. **Насадки для скорых фильтров. Брульхарт** (Filterdüsen für Schnellfilteranlagen. Brulhard Paul), Vom Wasser, 1956, Bd 23, Weinheim, 1957, 102—112 (нем.)

Применяемые до последнего времени насадки для скорых фильтров, выполненные из меди, имеют высо-

кую стоимость и сложны в монтаже. С целью изыскания более экономичных решений высказаны требования, предъявляемые к конструкции насадок, и рассмотрены некоторые виды их. П. Кандзас

71243. Обеззараживание воды хлором. Арсейвала (Disinfection by chloride. Arceivala Sorab J.), J. Instn. Engrs (India), 1957, 38, № 3, Part 1, 226—250

Рассмотрены закономерности бактерицидного действия (БД) Cl_2, колич. выражением которых служит эмпирич. ур-ние: $C^n t = \text{const}$, где C — конц-ия Cl_2, t — время контакта, необходимое для получения заданной степени БД, n — переменная, равная 0,75—2,0, в зависимости от вида действующих соединений Cl_2, устойчивости микроорганизмов, т-ры. Показано, что в условиях короткого контакта при изменении объема воды Q, обрабатываемой в единицу времени, адекватная по БД доза Cl_2 (W) изменяется по ф-ле: $W = \text{const} \cdot Q^2$. Это свидетельствует о неправильности обычной практики, когда W увеличивают пропорционально 1-й степени Q, не учитывая длительность контакта. W значительно возрастает также по мере увеличения pH воды. Для получения заданной степени БД при неизменных прочих условиях по расчету автора требуется Cl_2 (*мг/л*): при pH 5-6 — 1; 7—1,33; 8—4,13; 9—24,3; 10—66,2. М. Губарь

71244. Опыт обработки и обеззараживания воды хлорированием с аммонизацией на водопроводах Донбассводтреста. Натансон Т. Л., Водоснабжение и сан. техника, 1958, № 1, 11—13

Применение аммонизации (А) при обеззараживании воды хлорированием на водопроводах Донбассводтреста привело к уменьшению доз Cl_2 в среднем на 30—50%. Бактериологич. показатели отвечают требованиям ГОСТ 2874-54. Достаточные конц-ии Cl_2 более стабильны, причем величина их, независимо от уменьшения расхода Cl_2, остается на прежнем уровне. Вода становится более приятной на вкус при условии наличия незначительных природных запахов. Вкусовые качества воды с сильными природными запахами после А ухудшаются. Экономич. эффект А незначителен. З. Смирнова

71245. Электролитический аппарат для хлорирования воды. Хейдрих (Elektrolytischer Chlorerzeuger, System «Hering». Heidrich Peter), Österr. Milchwirtsch., 1957, 12, № 20, 340—341 (нем.)

Описан аппарат (А), состоящий из электролизера с диафрагмой, селенового выпрямителя тока и дополнительных приборов (счетчик ампер-часов, вакуумная установка и др.). Электролизом 20—25%-ного р-ра NaCl получают необходимое кол-во Cl_2. Дозирование Cl_2 производят регулированием силы электрич. тока на выпрямителе. Электроды выполнены из сплава благородных металлов. Одной заливки р-ра NaCl хватает на 1—3 недели (обеспечивается конц-ия остаточного Cl_2 0,1—0,2 *мг/л*). А выполнен из винидура, поэтому Cl_2 не разрушает его. Герметичность А обеспечивает отсутствие утечки Cl_2 в помещение. Производительность А 20 *г* Cl_2 в час. Имеются А того же типа производительностью до 1000 *г* Cl_2 в час. А. Смирнов

71246. Ионная установка для полного обессоливания воды.— (Ionenaustauscher-Anlagen zur Wasservollentsalzung.—), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1958, 91, № 4, 73—75 (нем.)

Описана лабор. установка, состоящая из H-катионитного и OH-анионитного фильтра. При жесткости исходной водопроводной воды ~ 4 *мг-экв/л* установка за межрегенерационный период (3 часа) выдает 600 *л* обессоленного фильтрата. А. Мамет

71247. Номограммы для расчета катионитных водоумягчительных установок. Элайассен, Касселл (Nomographic charts aid in design of zeolite water softening units. Eliassen Rolf, Cassell E. Alan), Water Works Engng, 1958, 111, № 1, 40—44 (англ.)

71248. Автоматическая водоумягчительная аппаратура. Зайлер (Automatische Wasserenthärtungsapparaturen. Sailer E.), Schweiz. Maschinenmarkt, 1958, № 1, Rev. Planung und Bedarf 1958, 351—353 (нем.)

Кратко изложены преимущества автоматизации процесса регенерации ионитных фильтров. Управление автоматом возможно вручную, а также по импульсам от показателей кол-ва обработанной воды или конц-ии остаточной жесткости. А. Мамет

71249. Методика проведения теплохимических испытаний барабанных котлов высокого давления. Кот А. А. В сб.: Внутрикотловые физ.-хим. процессы, водоподготовка и водн. режимы котлов на электрост. высоких и сверхвысоких параметров. М., АН СССР, 1957, 214—226

Целью испытаний является определение оптимальных условий эксплуатации котлов, обеспечивающих длительную работу пароперегревателей и турбин, без образования в них отложений, вызывающих необходимость частых остановок для промывки. Изложены условия отбора проб воды и пара для котлов различных конструкций, порядок проведения и объем подготовительных работ, перечислены необходимые приборы и другие устройства. В объем испытаний включены: определение крит. или максимально возможной нагрузки котла; установление крит. солесодержания котловой воды (КВ) и зависимости конц-ии SiO_2 в насыщ. паре от конц-ии ее в КВ; определение допустимого содержания солей и SiO_2 в КВ; определение величины обратного переброса КВ в котлах со ступенчатым испарением; проверка наличия и устранение загрязнения пара за счет впрыска и пропусков охлаждающей воды в поверхностных пароохладителях; установление зависимости содержания солей и SiO_2 в насыщ. паре от нагрузки котла; определение допустимых скоростей изменения нагрузок котла и величины наивысшего допустимого уровня КВ в барабане котла. А. Мамет

71250. Очистка котлов. Бакс (Kesselreinigung. Backs), Betrieb und techn. Überwach., 1958, 3, № 2, 25—28 (нем.)

Рассмотрены способы удаления отложений с внутренних и наружных поверхностей нагрева паровых котлов. Даны подробные эксплуатационные указания по подготовке и проведению очистки. Указано ~ 40 фирменных препаратов для удаления накипи. А. Мамет

71251. Обработка котловой воды и конденсата на бумажной фабрике. Томас (Boiler water and condensate treatment at the Elk Falls Company newsprint mill. Thomas J. W.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 13, 150—156 (англ.)

Ф-ка имеет паровые котлы давл. 42 *ати*, питавшиеся конденсатом, возвращаемым с произ-ва, и добавочной водой, обрабатывавшейся путем нейтр-ции бикарбонатов исходной воды H_2SO_4, удаления CO_2 аэрированием и последующего Na-катионирования. Несмотря на сравнительно низкую конц-ию CO_2 в паре отмечалась сильная коррозия воздухоподогревателей в системе отопления и вентиляции, а также обратных конденсатопроводов. Обработка воды Na-катионированием, подкислением до pH 5, декарбонизацией и подщелачиванием до pH 9 в сочетании с вводом циклогексиламина не дала достаточно удовлетворительных результатов. Замена циклогексиламина морфолином понизила скорость коррозии, но только до пределов выше допустимых. Надежное прекращение углекислотной и кислородной коррозии было достигнуто при вводе пленкообразующего амина — октадециламина. При этом, без

усиления коррозии оборудования, удалось отказаться от подкисления и декарбонизации добавочной воды, ограничив ее обработку Na-катионированием. Наблюдавшееся образование в котле некоторого кол-ва резиноподобной массы (отложения, комки) имело место и при сниженной дозировке амина. Оно было устранено лишь после переноса места ввода октадециламина непосредственно в трубопровод мятого пара (после турбины с противодавлением), поступающего на произ-во. Упомянутая масса являлась результатом коагуляции и цементации котельного шлама продуктами полимеризации амина в горячей щел. котловой воде с высокой конц-ией электролитов. Причиной полимеризации являлось слишком сильное концентрирование амина в котловой воде вследствие исключительно малых размеров потерь пара и продувки котлов.

А. Мамет

71252. **Исправление недостатков режима эксплуатации паровых котлов. Уэрл** (Diet for boiler allergies. Whirl S. F. Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1957, № A-257, 7 pp., ill.) (англ.)

Перечислены затруднения в работе котлов, связанные с действием NaOH, O_2, низкого значения pH, заноса продуктов коррозии, CO_2, SO_2, H_2S, SiO_2, пыли и грязи. Большую роль в борьбе с этими затруднениями играют конструкция и режим эксплуатации котла. Обработка добавочной воды должна учитывать ее поведение при глубоком упаривании котловой воды. Подробно описан режим чисто фосфатной щелочности котловой воды. Рассмотрены способы обработки питательной воды сульфитом натрия, гидразином, аммиаком и летучими аминами. А. Мамет

71253. **Приготовление воды для питания паровых котлов. Рамидж** (The preparation of water for boiler feed purposes. Ramage John H. A.), Gas J., 1958, 293, № 4933, 218, 223—225 (англ.)

Популярное изложение. А. М.

71254. **Водоподготовка для котла с тремя газоходами. Рейхельт** (Wasseraufbereitung für Dreizugkessel. Reichelt Hellmut), Betriebs-Ökonom, 1958, 11, № 2, 73—78 (нем.)

Котел с 3 газоходами весьма пригоден для малых и средних котельных в качестве заменителя жаротрубного котла, но предъявляет повышенные требования к качеству питательной воды. Для обеспечения чистоты поверхностей нагрева котел нужно питать хорошо умягченной водой; щелочность котловой воды должна быть $\leqslant$ 600—800 *мг/л* NaOH; плотность $\leqslant$ 0,8° Be (8000 *мг/л*). Если размеры продувки по щелочности или по сухому остатку $> 10\%$, то воду с карбонатной жесткостью $> 1{,}8$ *мг-экв/л* нужно подвергать декарбонизации. При возврате конденсата 50—80% декарбонизация требуется при карбонатной жесткости 2,5—3,5 *мг-экв/л*. При возврате конденсата $> 90\%$ декарбонизация не требуется. Необходима тщательная термич. дегазация питательной воды. Во избежание высокой конц-ии CO_2 в паре, Na-катионирование добавочной воды возможно лишь в случаях, когда не требуется декарбонизация воды. В остальных случаях рекомендуется предварительное известкование или H-Na-катионирование (с использованием карбоксилкатионов).

А. Мамет

71255. **Современная водоподготовка. Андерс** (Zeitgemäße Wasseraufbereitung. Anders Heinz), Maschinenmarkt, 1958, 64, № 6, 6 (нем.)

Краткий популярный обзор. А. М.

71256. **Выбор размеров и схем установок для полного химического обессоливания воды. Лист** (Bemessung und Schaltung von Vollentsalzungsanlagen. List H.), Vom Wasser, 1956, Bd 23. Weinheim, 1957, 265—278 (нем.)

Рассмотрены различные схемы установок для H-OH-ионирования воды с точки зрения надежности их в эксплуатации и капитальных и эксплуатационных затрат.

А. Мамет

71257. **Обработка охлаждающей воды на нефтеперерабатывающих заводах. Хелуиг, Мак-Кономи** (How 31 refineries condition cooling-water systems. Helwig J. D., Mc Conomy H. F.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 48, 101, 103—106 (англ.)

Приведены анализы добавочной и оборотной воды систем охлаждения 31 з-да. Для предотвращения накипеобразования проводится подкисление добавочной воды H_2SO_4 или введение в нее полифосфатов (10—50 *мг/л*, в том числе метафосфатов 2—20 *мг/л*). Для снижения коррозионных свойств воды проводится ее подщелачивание NaOH или Na_2CO_3 и введение полифосфатов и хроматов. Особенно эффективна одновременная обработка воды фосфатами (5—20 *мг/л*) и хроматами (10—60 *мг/л*). При обработке воды только хроматами доза их должна быть $\geqslant$ 200 *мг/л*, при меньшей конц-ии хроматов развивается питинговая коррозия. Для предотвращения биообрастаний проводится хлорирование воды (0,1—2 *мг/л* Cl_2).

В. Клячко

71258. **Вопросы очистки бытовых и промышленых сточных вод в 1957 г. Уотсон** (Sewage and industrial wastes in 1957. Watson Kenneth S.), Water and Sewage Works, 1958, 105, № 2, 45—60 (англ.)

Библ. 35 назв. М. Л.

71259. **Вопросы удаления сточных вод при планировании городов. Каттен** (The siting of sewage works in town planning. Cutten A. J.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1957, № 1, 47. Discuss., 47—49 (англ.)

71260. **Современные направления в проектировании сооружений для очистки бытовых сточных вод. Холл** (Trends in the design of sewage purification works. Hall E. J.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1957, № 1, 51—60. Discuss., 60—62 (англ.)

Применение сит для первичной обработки СВ мало целесообразно, так как они наряду с крупными отбросами задерживают излишние кол-ва мелких, которые должны осаждаться в первичных отстойниках. Более целесообразно устройство в каналах измельчителей. Так как песок и другие минер. частицы, оседающие в песколовках, обычно загрязнены органич. в-вами (до 67%), не происходит достаточно эффективной промывки и песок загрязнен на 67% органич. в-вами. В вертикальных песколовках трудно достигнуть равномерности скоростей для всего потока жидкости, поэтому взамен песколовок стали применять вихревые детриторы (ВД) с постоянным расходом СВ (constant flow vortex detritor). ВД представляет собой вертикальную, заканчивающуюся внизу конусом, цилиндрич. камеру, в центре которой находится эрлифт, отсасывающий осадок из конусной части ВД. 10% среднего расхода СВ из придонной части канала, в которой сосредоточено наибольшее кол-во загрязненных органич. в-вами минер. частиц (детрита), непрерывно подается в ВД через трубу, соединяющую нижнюю часть ВД с приямком в канале и обеспечивающую тангенциальный впуск СВ в ВД. Жидкость вертикально восходящим циркуляционным потоком проходит через ВД и возвращается в канал, а осевший детрит эрлифтом подается в промывной желоб. Вода от промывки детрита присоединяется к СВ, направляемым в ВД. Благодаря циркуляционному движению, в ВД создается равномерное распределение вертикальных скоростей движения СВ. Периферийные скорости в ВД (диам. 0,5 *м*, расход СВ 15 000 *м³/сутки*) составляют $\sim$ 0,6 *м/сек*, вертикальные выходящие $\sim$0,15 *м/сек*. Содержание органич. в-в в промытом

песке ~ 6%. Для создания оптимальных условий механич. флокуляции, осаждения и уплотнения грубодисперсных примесей бытовых СВ рекомендуются вертикальные отстойники типа Дортмундских с центральной трубой (30—40% всего объема отстойника), тангенциальным впуском в нее и верхним периферийным отводом СВ через желоба. Скорость впуска СВ $\leqslant$ 0,3 *м/сек*. Для расчета рекомендуются ф-лы: $Q = \pi R^2 \cdot V_0$; $D \cdot Q = \pi R^2(R/\sqrt{3} + H)$, где Q — расход СВ, R — радиус отстойника, V_0 — принятая скорость выпуска СВ, D — принятое время пребывания, $H = 0,5\ R$ — высота вертикальной стенки отстойника (конич. дно имеет наклон 60°). С. Конобеев

71261. **Новое в области биохимической очистки сточных вод. Д а р д е л ь** (Wichtige Neuerung auf dem Gebiete der Abwasserreinigung. D a r d e l W.), Techn. Rundschau, 1958, 50, № 3, 33, 35, 37 (нем.)

Обзор. М. Л.

71262. **О наличии анионоактивных синтетических детергентов в сточных водах г. Палермо. К о м е с** (Sulla presenza di detergenti anionici nelle acque della città di Palermo. C o m e s R.), Nuovi ann. igiene e microbiol., 1957, 8, № 6, 615—621 (итал.)

Анионоактивные синтетич. детергенты (АСД) найдены в СВ в конц-ии 3,3—12,0 *мг/л*, которая изменяется в течение суток и по дням недели. Миним. конц-ия АСД приходится на пятницу и субботу; она возрастает с утра до полудня. Конц-ия АСД $\leqslant$500 *мг/л* не отражается на содержании в СВ кишечной палочки; энтерококки не обнаруживались при конц-иях АСД $\geqslant$ 100 *мг/л*. Н. Соловьева

71263. **Исследования процесса распада синтетических детергентов при очистке сточных вод и загрязнение воздуха продуктами неполного сгорания топлива. М а к - Г о и** (University of California. Studies of detergent break — down and air pollution by inefficient combustion. M c G a u h e y P. H.), Public Works, 1957, 88, № 12, 87—88 (англ.)

Краткое сообщение о работах лаборатории санитарно-инженерных исследований Калифорнийского университета. В. Краснов

71264. **Исследование работы прудов для очистки сточных вод. С а б о** (Vizsgálatok az oldómedencék tisztítóképességéről. S z a b ó Z o l t á n), Épületgépészet, 1957, 6, № 5-6, 144—148 (венг.)

Приведены результаты бактериологич. исследований, выполненных при различных условиях работы и на разных фазах очистки СВ. С. Типольт

71265. **Предварительная аэрация сточных вод с избыточным активным илом. Ц и т о в и ч С. И.,** Водоснабжение и сан. техника, 1958, № 1, 13—18

Приведены результаты исследований выполненных Академией коммунального хозяйства в лабор. и производственных условиях. Даны рекомендации для применения биокоагуляторов на станциях очистки СВ (данные о дозах активного ила, продолжительности и интенсивности аэрирования, эффекте очистки по $БПК_5$ и грубодисперсным примесям). Д. Харитонов

71266. **Обработка сточных вод гипохлоритами. С о й е р** (Hypochlorination of sewage. S a w y e r C l a i r N.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 9, 978—986 (англ.)

При обеззараживании СВ в лабор. опытах р-р жидкого Cl_2 (I) оказался менее эффективным, чем р-ры NaOCl или $Ca(OCl)_2$ (II) при одинаковых дозах в пересчете на Cl. Одновременно при использовании I наблюдалась более высокая хлоропоглощаемость СВ, что объясняется большей полнотой протекания р-ций окисления при низких pH. На очистных сооружениях сопоставимый эффект обеззараживания СВ достигался в некоторых случаях сравнительно меньшими дозами Cl при использовании II. М. Губарь

71267. **Улучшение очистки бытовых сточных вод на совмещенных станциях. П и л с б е р и** (Two-in-one plant meets rigid sewerage requirements. P i l l s b u r y W i l l i a m F.), Amer. City, 1958, 73, № 1, 89—91 (англ.)

Типовая станция очистки СВ для небольших населенных пунктов (1500 человек) занимает площадь ~ 5,0 $м^2$ и включает устройство для измельчения твердых отбросов, насос, 2 прямоугольных отстойника, 2 биофильтра, метантенк квадратной формы и хлоратор. Для населенных пунктов до 12 000 человек к схеме одноступенчатого фильтрования присоединяются первичный и вторичный смесительные резервуары и сверхскоростной биофильтр. Обе группы сооружений могут работать последовательно или независимо одна от другой. Интенсивная рециркуляция СВ через сверхскоростной биофильтр и смесители обеспечивает интенсивную аэрацию и образование активного ила в смесителях. Смесь СВ и активного ила из смесителей поступает затем во вторичные отстойники. Очищ. СВ имеют $БПК_5$ и конц-ию грубодисперсных примесей < 10 *мг/л*. С. Конобеев

71268. **Очистные сооружения Меннедорф-Ютикона. Б е н ц** (Die Abwasserreinigungsanlage Männedorf-Uetikon. B e n z F.), Schweiz. techn. Z., 1958, 55, № 5, 77—81 (нем.)

Описаны биохим. очистные сооружения, которые, кроме бытовых СВ 2 поселков с расчетным числом жителей 5500 человек (система канализации общесплавная), должны принять прошедшие предварительную обработку СВ кожевенного з-да с расходом 14 *л/сек* и людским эквивалентом 3500. Максим. приток СВ на сооружения в период ливней достигает 2000 *л/сек* против 275 *л/сек*, который нормально могут принять очистные сооружения. В связи с этим предусмотрено устройство, ограничивающее поступление СВ на сооружения в период дождей. Состав сооружений: решетка с прозорами 10 *см*, круглая песколовка, барабанная решетка с прозорами 10 *мм*, первичные горизонтальные отстойники, аэротенки, вторичные горизонтальные отстойники. П. Кандаев

71269. **Промышленные сточные воды. М а к - Л а к л а н** (Industrial effluents. M c L a c h l a n J. A.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1957, № 1, 34—38 Discuss., 38—39 (англ.)

71270. **Вопросы сброса промышленных сточных вод с общей народнохозяйственной точки зрения. Т о м с о н** (Non technical aspects of industrial waste disposal. T h o m s o n J.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1957, № 1, 40—44. Discuss., 44—46 (англ.)

71271. **Вопросы канализования и сброса сточных вод при выборе строительных площадей для промышленных предприятий. К л а у с е н** (Industrial area planning, with special reference to sewerage and sewage dispocal. C l a u s e n H. T.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1957, № 1, 49—50. Discuss., 50 (англ.)

71272. **Значение выделения побочных продуктов, повторного использования воды и упорядочения водного хозяйства при очистке и сбросе промышленных сточных вод. С т а н д е р** (By-product recovery, re-use of water, and clean house-keeping: their importance in industrial effl uent disposal and pollution. S t a n d e r G. J.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1957, № 1, 16—19. Discuss., 19—20 (англ.)

71273. **Присоединение промышленных сточных вод к системе бытовой канализации. Г а й а р** (The acceptance by local authorities of industrial effluents into the public sewers. G a i l l a r d J. R.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1957, № 1, 21—30. Discuss., 30—33 (англ.)

Рассмотрен вопрос о политике местной администра-

ции (Южно-Африканский Союз) в отношении указанной проблемы. М. Лапшин

71274. **Очистка радиоактивных сточных вод прачечных. Доббинс** (New York University. Treatment of radioactive laundry wastes. Dobbins William E), Public Works, 1957, 88, № 12, 85—86 (англ.)

Опыты проводились на искусственно приготовленной СВ и на натуральных СВ со следующей характеристикой: pH 3—5, БПК 200—800 *мг/л*, β-активность 3—180 распадов на 1 *мл/мин*. В качестве дополнительного питания вводились NH_4OH и Na_3PO_4. Установлено, что при биохим. очистке на биофильтре (при нагрузках по БПК 0,37—7,4 *кг/м*³ в сутки) из СВ можно удалить 80—90% радиоактивных примесей при одновременном снижении БПК на 90%. Активность ила после опыта в 200 раз превосходит активность исходной СВ. В. Краснов

71275. **Опыт очистки сточных вод на Алтын-Топканской обогатительной фабрике. Цветков К. С.,** Цветн. металлы, 1958 № 1, 11—16

Различие в характере и кол-ве перерабатываемых руд (окисленные медные, окисленные свинцовые, свинцово-цинковые) обусловливает непостоянство конц-ий вредных примесей в СВ, сбрасываемых в хвостохранилище, которые составляют (в *мг/л*): Cu^{2+} 0,08—12,0, Pb^{2+} 0—4,0, Zn^{2+} 0—0,64, фенолы 0—22,2, Fe общее 0—0,95, CNS^- 3,04—13,2, CN^- 0—2,11. Окисляемость СВ 6,11—47,1; pH 7,2—9,0. СВ очищались гипохлоритом, доза которого составляла 500—600 *мг/л*. В отдельные дни при дозе 1000 *мг/л* требуемая степень очистки не достигалась. Проведенными исследованиями установлена возможность самоочищения СВ от CN^- и Cu^{2+}. В летних условиях потребный для этого период составлял 5—7 суток. Рекомендовано СВ из хвостохранилища направить в 2 отстойника, рассчитанные на время пребывания СВ ⩾10 суток. Остаточная конц-ия CN^- снижается при этом до ⩾ 0,05 *мг/л*, Cu^{2+} не обнаружена. Предусмотрена возможность подачи гипохлорита (в дозах ⩾ 300 *мг/л*) в осветленные СВ, необходимость которой может быть вызвана понижением самоочищающей способности в холодное время года. П. Кандзас

71276. **К вопросу о возможности использования биологических методов для доочистки сточных вод, содержащих нефтепродукты. Изъюрова А. И.,** Гигиена и санитария, 1958, № 2, 72—73

Показано, что конц-ия нефтяных масел в воде быстро снижается при окислении их специально культивированными микробами (добавлялось соответствующее кол-во биогенных в-в и обеспечивалось бактериальное заражение прибавлением культур, полученных из естественных комплексов микробов, развивающихся в водах, содержащих нефтепродукты). При конц-ии машинного масла 1 *г/л* через 6 час., аэрирования (расход воздуха 1 *л*) эффект окисления составил 77,4%, мазута 49,6%. При этом отмечалось уменьшение прозрачности и увеличение окисляемости воды в результате увеличения массы бактериальных тел. Опыты по окислению нефти активным илом (конц-ия 2,25 *г/л*) показали, что при конц-ии нефти 0,3 *г/л* полное окисление достигается за 22 часа, при конц-ии 0,5 *г/л* при 20° за 32 часа, при 26° за 20 час. Расход N на окисление 1 *г* нефти 80 *мг*, P 8 *мг*. Для снижения расхода N, прибавляемого в виде солей к активному илу, вносилась культура *Asotobacter croococcum*, что понизило расход N до 25—35 *мг* на 1 *г* нефти. В процессе окисления показатели качества воды сначала ухудшались (снижение прозрачности и увеличение окисляемости), но к концу процесса качество воды возвращалось к исходному состоянию, за исключением цветности и окисляемости, которые оставались несколько повышенными. П. Кандзас

71277. **Развитие очистки сточных вод углеперерабатывающей промышленности ГДР. III. Ридель, Штранкмюллер, Мангольд** (Der Entwicklungsstand in der Aufbereitung von Abwässern aus der kohleveredelnden Industrie der Deutschen Demokratischen Republik (III). Riedel H. G., Strankmüller J., Mangold K. H.), Bergbautechnik, 1958, 8, № 1, 13—24 (нем., рез. русск., англ.)

Описаны методы, практикуемые для доочистки фенольных СВ после их обесфеноливания, и деструктивные методы очистки (биохим. окисление, испарение, сжигание, сорбция на малоактивных сорбентах, упаривание в щелочной среде и др.). Приведены данные о расходе электрич. энергии, пара, горючего, о строительной стоимости установок и об эксплуатационных расходах. Даны рекомендации применения каждого метода. Сообщ. II см. РЖХим, 1958, 11761. М. Лапшин

71278. **Биохимическая очистка сточных вод, содержащих жирные кислоты, на башенных биофильтрах и в аэротенках. Крист** (Biologische Reinigung fettsäurehaltiger Abwässer durch Turmtropfkörper und Belebungsverfahren. Christ Wolfgang), Wasserwirtsch.— Wassertechn., 1958, 8, № 1, 5—13, 28 (нем.)

Проведены лабор. и полупроизводственные опыты по очистке СВ от синтеза жирных к-т окислением парафинов. На основании данных лабор. исследований для опытов полупроизводственного масштаба была принята схема очистки, включающая башенный биофильтр (ББ) в качестве 1-й и аэротенки (А) в качестве 2-й ступени. ББ был загружен синтопоритом (Synthoporit), шлаком, получающимся при произ-ве фосфора, обладающим большой пористостью (80%) и развитой поверхностью. При контакте с синтопоритом pH СВ повышался с 5,6 до 7,6. На ББ поступали СВ с средней конц-ией органич. к-т 500—700 *мг/л*. Нагрузка СВ составляла 5 *м*³/*м*² в час. В этих условиях производительность по $БПК_5$ достигала 3 *кг/м*³ в сутки (максимум 6—7 *кг/м*³ в сутки). Кол-во ила, вымывавшегося из ББ, в среднем равнялось 2,2 *мг/л*. При низких т-рах воздуха (—20°) и разбавлении СВ речной водой производительность ББ снижалась до 25—30% от нормальной. Повышение т-ры до 35° не снижало производительности ББ. После ББ СВ с конц-ией органич. к-т 350 *мг/л* поступали в А, рассчитанный на время пребывания 2,5—3,5 часа. При расходе воздуха 35—45 *м*³ на 1 *кг* снижения $БПК_5$ коэф. его использования составлял 8—12% (дырчатые трубы из винидура с отверстиями 0,8—1,2 *мм*). При конц-ии активного ила 9—12% производительность по $БПК_5$ составляла 2,5—3 *кг/м*³ А в сутки. Конц-ия H_2S (20 *мг/л*) в поступающих на А СВ (после ББ) не влияла на качество очистки. Низкие т-ры воздуха (—27°) понижали производительность А до 20% от нормальной. В отличие от ББ повышение т-ры до 35° приводило к снижению производительности А на 90%. Так как ББ оказывают стабилизирующее действие по отношению к колебаниям конц-ий и т-р СВ, признано целесообразным их включение в схему очистки в качестве первой степени. При средней конц-ии органич. к-т 600 *мг/л* можно ожидать снижения ее на 90%. С. К.

71279. **Очистка сточных вод Ереванской суконной фабрики некоторыми адсорбентами осадочного происхождения. I. Саркисян М. А.,** Гитакан ашхатутюннер. Еревани амалсаран, Научн. тр. Ереванск. ун-т, 1957, 60, 117—124 (рез. арм.)

Изучена возможность применения отбеливающих глин Армении в качестве адсорбентов при очистке СВ от прямых и кислотных красителей (К). Опытами, проведенными в статич. условиях на искусств. р-рах, установлено, что при дозах глины 1% от веса СВ в зависимости от сорта глины конц-ия К в среднем сни-

жается на 44—52%. Сорбция прямых К уменьшается с увеличением их мол. веса. Б. Краснов

71280. Твердые остатки от очистки сточных вод и общественное здравоохранение. Оренстейн (End-products of sewage treatment and community health. Orenstein A. J.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1957, № 1, 76—77. Discuss., 77—78 (англ.)

71281 Д. Применение комбинированной фильтрующей загрузки с целью увеличения грязеемкости сверхскоростных напорных фильтров. Пермская Е. М. Автореф. дисс. канд. техн. н., Инж.-строит. ин-т, Л., 1958

Исследован процесс осветления воды р. Екатерингофка, используемой для производственного водоснабжения, на двухслойных фильтрах с кварцево-антрацитовой загрузкой. Конц-ия грубодисперсных примесей (ГДП) в воде колебалась в пределах 18—65 *мг/л*, скорость фильтрования 25—100 *м/час*. Фильтр с комбинированной загрузкой снижал конц-ию ГДП на 67—86%. Грязеемкость фильтра при начальной скорости фильтрования 25 *м/час* составляла 6,94—14,6 *кг/м³*, при скорости фильтрования 100 *м/час* 6,42—14,5 *кг/м³*. Грязеемкость обычного кварцевого фильтра в этих условиях 3,8—4,0 *кг/м³*. В. Клячко

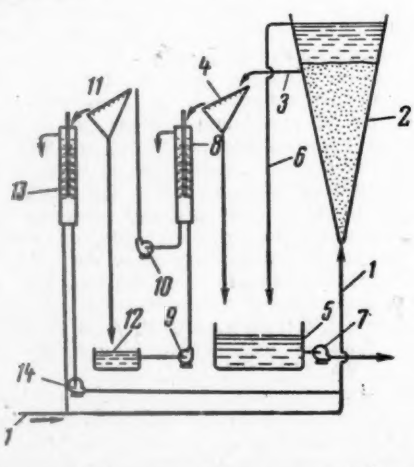
71282 П. Устройство для обеззараживания воды (Einrichtung zum Entkeimen von Wasser) [Rheno A.-G]. Швейц. пат. 318835, 15.03.57

После насыщения озоном вода пропускается под давлением через одну или несколько спиралеобразных труб, в которых на протяжении 5—10 *м* имеются устройства, обеспечивающие интенсивную турбулентность и хорошее перемешивание воды и газа. Прибор предназначен для небольших водоочистных установок. М. Губарь

71283 П. Способ умягчения воды с помощью мыл щелочных металлов. Бюккендорф (Verfahren zur Wasserenthärtung mittels Alkaliseifen. Bückendorf Oskar). Пат. ФРГ 967190, 17.10.57

Воду, обработанную известью, содой, Na_3PO_4 или оксалатом, предлагается доумягчать после осветления путем добавки NaOH, стеарата или пальмитата натрия, или их смеси в твердом виде. А. Мамет

71284 П. Усовершенствование процесса обработки жидкостей с применением ионитов. Солт (Improvements relating to processes for and apparatus for use in the ion-exchange treatment of liquids. Solt George Stephen) [The Permutit Co.]. Англ. пат. 741098, 23.11.55



Предложена следующая схема и аппаратура. Исходная вода по линии *1* поступает в конич. реактор *2*, где взаимодействует с взвешенным ионитом (I). Часть ионированной воды вместе с I отводится по линии *3* на фильтрующую поверхность *4*, где происходит отделение I от воды, которая стекает в резервуар *5*. Сюда же поступает очищ. ионированная вода по линии *6*. Насосом *7* ионированная вода подается потребителю. I с *4* поступает в колонку *8*, снабженную рядом кольцевых перегородок и мешалкой, на валу которой насажены плоские диски. Насос *9* подает снизу в *8* регенерирующий р-р. Вращающиеся диски облегчают перемещение I вниз через *8* и его взаимодействие с р-ром, который выводится из *8* сверху. I выводится из *8* снизу и насосом *10* направляется на фильтрующую поверхность *11*, где происходит отделение р-ра, стекающего в резервуар *12*. I с *11* поступает в колонку *13*, по своей конструкции аналогичную *8*. Здесь осуществляется промывка I исходной водой которая вводится в *13* снизу, а выводится сверху. Регенерированный и промытый I насосом *14* возвращается вместе с потоком воды в *2*. Ю. Петровский

71285 П. Метод подготовки воды, предназначенной для потребления людьми и животными. Йост (Verfahren zur Behandlung von Wasser, welches für den menschlichen und tierischen Gebrauch bestimmt ist. Jost Walter). Пат. ФРГ 964129, 16.05.57

С целью обогащения воды необходимыми для организма микроэлементами (Cu, Zn, Fe, Mn, Co, Mn и др.) предложено пропускать ее через измельченные шлаки металлургич. з-дов. Во избежание токсич. действия, возможного при чрезмерном поступлении указанных в-в, необходим периодич. анализ такой воды. М. Губарь

См. также: Анализ: Mg^{2+} 70520; Ca^{2+} 70521, 70522; Fe 70556, 70557, 70559; анионоактивные и неионогенные синтетические детергенты 70649. Св-ва примесей: окисляемость ионов S^{2-} в водных р-рах 70202; перхлоратный комплексный ион Fe 70338. Иониты: обзор 70272, 72463. Коррозия: тракта питательной воды 71156; водяных экономайзеров 71200; в циркуляционных охлаждающих системах 71205; под действием очищенной СВ 71204. Утилизация и удаление отходов: аммиачная вода 71936; отработанные сульфитные щелока 72669, 72671, 72673. Реагенты: определение реакционной способности CaO 70041. Подготовка воды: в текстильной пром-сти 72702; в пивоваренной пром-сти 72192; в бумажной пром-сти 72654

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

71286. Канцерогенные соединения в промышленности. Вонторский (Związki rakotwórcze w przemyśle. Wątorski Kazimierz), Med pracy, 1957, 8, № 3, 353—366 (польск.)

Приведена классификация канцерогенных в-в, применяемых в пром-сти. Рассмотрены механизм и условия канцерогенного действия хим. в-в. Рекомендованы профилактич. мероприятия. Библ. 29 назв. Т. Бржевская

71287. Антитоксическая функция печени при профинтоксикациях. Говорчук Р. Ю., Вайнштейн С. Л. В сб.: Вопр. гигиены труда и профзаболеваний в горнорудн., хим. и машиностроит. пром-сти, Киев, Госмедиздат УССР, 1958, 88—91

При исследовании у 371 больного с различными профинтоксикациями антитоксич. функции печени по методике Квика-Пытеля (К-П) и по выделению оксисантонина с мочой после нагрузки сантонином (С

установлено изменение пробы К-П в 89,8% случаев, изменение обезвреживания С в 76,6%. Показатели пробы К-П не всегда отражали тяжесть профинтоксикации. Т. Бржевская

71288. **Радиоактивные источники и дозиметрия.** **Ямасаки, Мацуда** (Yamasaki Fumio, Matsuda Syozo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem., Sec., 1957, 60, № 7, 833—836 (японск.)

71289. **Радиоактивные вещества для экспорта.** **Эванс** (Radioactive materials for export. Evans C. C.), Drug and Chem. Exports, 1958, 18, № 214, 39—40 (англ.)

Рассмотрены способы упаковки β- и γ-излучающих радиоактивных препаратов для их безопасной транспортировки. В. Левин

71290. **Контроль радиоактивности газов.** **Робер, Флакс** (Le contrôle des gaz radioactifs. Robert, Flachs), Inds. atom., 1958, 2, № 3-4, 82—85 (франц.)

Описывается самопишущее устройство (У), служащее для измерения уровня радиоактивности (РА) взвешенных в воздухе аэрозолей и используемое при работе с атомными реакторами. У позволяет в течение 1 часа определить наличие в воздухе аэрозолей с РА α или β, начиная от активности, близкой к природной. Одновременно мгновенно сигнализируется случайное появление сильной дозы РА. У снабжено 3 каналами измерений: по одному для часовых замеров α и β и третьим — для мгновенного замера β. Определение РА производится путем непрерывного отсоса проб воздуха, со скоростью 150 *л/мин*, улавливания взвешенных в воздухе аэрозолей бумажным фильтром, с эффективностью близкой к 100%; зондирования собранной за 1 час. пробы на РА, с использованием в качестве детекторов сцинтиляторов S—Zn для α- и T—Pb для β-активности. Измерение РА выполняется счетом числа ударов в 1 сек., после усиления, на логарифмич. дискриминаторе, калиброванном для α и β от 10^{-11} до 10^{-5} *кюри/м*³. Детектор аварийной сигнализации β-активности имеет пределы измерения от $5 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-1} *кюри/м*³. У собрано в 2 передвижных аппаратных шкафах размерами 1500 × 500 × 750 *мм*; 1-й весом 300 *кг* для отбора пробы, 2-й весом 400 *кг* для измерений. Ю. Скорецкий

71291. **Портативный определитель радона для длительного контроля воздуха.** **Гаррис, Ле-Вайн, Уотник** (Portable radon detector for continuous air monitoring. Harris W. B., Le Vine H. D., Watnick S. I.), Arch. Industr. Health, 1957, 16, № 6, 493—498 (англ.)

Обзор существующих методов определения Rn и его продуктов распада путем анализа изолированного объема воздуха в ионизационной камере, поглощения активированным древесным углем с последующим отсчетом показаний динамич. электрометра, использования сцинтилляторов и т. д. Приведены требования к указанным приборам и схема нового определителя Rn, в котором использован α-счетчик, представляющий собой стеклянную трубку, покрытую слоем ZnS(Ag), (α-счетчик соединен с фотоумножителем). Подробно описано устройство и эксплуатация. Установлено, что показания приборов мало отличаются от показаний ионизационной камеры. Библ. 9 назв. Л. Еловская

71292. **Описание методов дезактивации в радиохимических лабораториях.** **Сейка** (Zarys metod odkażania w laboratoriach radiochemicznych. Siejka Juliusz), Nukleonika 1957, 2, № 4, 647—651 (польск.; рез. русск., англ.)

Рассматриваются методы физ. и хим. дезактивации различных твердых поверхностей в радиохим. лабораториях с низким уровнем активности. Б. Каплан

71293. **Бериллий в промышленности с медицинской точки зрения.** **Либер** (Beryllium in industry: some medical implications. Lieber E. E.), Chemistry and Industry, 1958, № 18, 508—509 (англ.)

Приведены сведения о токсичности Be и его соединений. Описаны клинич. явления при профессиональных отравлениях, формы бериллиоза, некоторые статистич. данные, принципы профилактики и др. Библ. 7 назв. Л. Еловская

71294. **Определение ртути в воздухе.** **Кюнен** (Die Bestimmung des Quecksilbers als Verunreinigung der Luft. Kühnen G.), Staub. 1958, 18, № 4, 111—114 (нем.; рез. англ., франц.)

Дается обзор методик определения содержания Hg в воздухе в виде ее твердых и газообразных соединений и мероприятий по предупреждению загрязнения воздуха Hg. Библ. 28 назв. Я. Дозорец

71295. **Окись углерода — источник скрытой опасности.** **Пелнарж** (Kysličník uhelnatý zdroj skrytého nebezpečí. Pelnář Rudolf), Bezpečn. a hyg. práce, 1958, 8, № 4, 108—111 (чешск.)

Описаны случаи отравления CO, образующейся при тушении пожаров, при ремонте двигателей внутреннего сгорания в закрытых помещениях (выхлопные газы содержат до 12 об.% CO), при неправильном режиме топки в котельных, при хранении сена в непроветриваемых помещениях и др. Т. Бржевская

71296. **Противогазы для защиты от диборана, пентаборана и смесей боранов.** **Лонг, Левинскас, Хилл, Свербли** (Gas-mask protection against diborane, pentaborane, and mixtures of boranes. Long James E., Levinskas George J., Hill William H., Svirbely Joseph L.), Arch. Industr. Health, 1957, 16, № 5, 393—402 (англ.)

Путем обследования животных, подвергаемых действию B_2H_6, B_5H_9, $B_{10}H_{14}$ и их смесей, показано, что временной защитой от действия B_2H_6 является гопкалит, от B_5H_9 — активированный уголь, а от смесей B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$ — смесь силикагеля с активированным углем. Совместное применение гопкалита, силикагеля и активированного угля в противогазах дает возможность создать временную защиту от воздействия смертельно ядовитой смеси вышеназванных боранов. Данные по эффективному удалению смеси боранов из вдыхаемого воздуха определены в результате проведения опытов над разными видами животных, при различных условиях (продолжительность воздействия ядов, различные скорости воздушного потока и т. д.). И. Лекае

71297. **Метод измерения электрической возбудимости двигательных центров коры и применение его в промышленной токсикологии.** **Кралова, Микиска, Паржизек** (Měření elektrické dráždivosti korových motorických center a jeho použití v průmyslové toxikologii. Králová Hana, Mikiska Aloš, Pařízek Ota), Pracovní lékař., 1957, 9, № 1, 44—50 (чешск.; рез. русск., англ.)

Кроликам и морским свинкам в трепанационном отверстии черепа в области двигательных центров на глубине 1 *мм* укрепляли раздражающие электроды. Установлено, что трихлорэтилен, ксилен (3 *мл* на кролика), этанол (5 *мл* на кролика) повышали порог возбудимости двигательных центров (соответственно на 25—80, 29, 92%), паратион (6 *мг/кг*) понижал (на 15%). При шестикратном измерении ошибка составляла ±5%. Считают, что изменение порога возбудимости двигательных центров является показателем токсич. действия в-ва. Библ. 26 назв. Т. Бржевская

71298. Гигиенические проблемы при работе с хлористым метилом в холодильной промышленности. Фукс (Hygienická problematika práce s methylchloridem v chladírenství. Fuchs Alexandr), Pracovní lékař., 1957, 9, № 6, 533—535 (чешск.; рез. русск., англ.)

Рекомендованы меры профилактики отравлений хлористым метилом (I) в холодильной пром-сти; проектирование холодильных предприятий при участии гигиениста, добавление к I акролеина или ацетофенона для своевременного обнаружения утечки I, замена I в холодильных установках фреоном-12, оборудование эффективной вентиляции. К работе с I не допускаются лица моложе 18 лет и беременные женщины. Т. Бржевская

71299. О состоянии нервной системы и содержании глютатиона и холинэстеразы в крови у некоторых категорий рабочих-нефтяников Башкирии. Борисова Н. А., Сб. научн. тр. Башкирск. мед. ин-та, 1957, 10, 69—77

При обследовании 302 рабочих-нефтяников г. Ишимбая (возраст 20—50 лет, стаж 5—15 лет) обнаружено профессиональное отравление продуктами многосернистой нефти (синдром церебрастении в 76% случаев, синдром энцефалопатии в 7%, начальные явления интоксикации в 17%); повышение содержания общего глютатиона (I) в крови на 19 *мг*% по сравнению с контролем, восстановленного I на 12 *мг*%, окисленного I на 7 *мг*%, коэф. Габбе был повышен на 6. Активность холинэстеразы (II) в сыворотке крови (обследовано 47 чел.) в 13 случаях была нормальной, в 24 — повышенной в 10 — пониженной (среднее повышение активности II 0,030 N/100 NaOH на 1 *мг*). Отмечено, что с увеличением стажа работы усиливаются изменения со стороны нервной системы и соответственно изменения содержания глютатиона. Многосернистая нефть более токсична, чем сернистая и очищ. бензин. Библ. 7 назв. Т. Бржевская

71300. Распространенность и особенности клинического течения хронической интоксикации урсолом. Шаронова З. В., С сб.: Материалы по вопр. гигиены труда и клиники проф. болезней, Горький, 1957, 173—185

При медицинском обследовании 850 рабочих меховой ф-ки и артелей по пошиву меховых изделий установлен комплекс заболеваний (бронхиальная астма (А), астмоидный бронхит (Б), интерстициальный гепатит, гипер- и гипотония, в крови — лейкопения и эозинофилия), вызванных хронич. действием урсола (I). Зависимости между частотой заболеваний, возрастом и трудовым стажем рабочих установить не удалось. А и Б отмечены не только у работающих с I, но и у местного населения, имеющего контакт с изделиями, крашенными I. В качестве хорошего терапевтич. средства для лечения А и Б рекомендуют ингаляции аэрозолей димедрола. Профилактика: замена урсолового красителя другим, проведение санитарно-технич. мероприятий, медико-профессиональный отбор. Библ. 20 назв. Т. Бржевская

71301. О вредности карбамидных смол. Ханслиан (O škodlivosti karbamidových pryskyřic. Hanslian Lubomír), Bezpečn. a hyg. práce, 1958, 8, № 2, 40—41 (чешск.)

У 87% рабочих таблеточного цеха на произ-ве пуговиц из мочевиноформальдегидных смол было обнаружено повреждение слизистой оболочки носа, абсцесс и перфорация носовой перегородки, причиной чего оказалось применение нового, более липкого сырья, образующего много пыли с относительно крупными частицами и выделяющего большое кол-во формальдегида при соприкосновении с влагой слизистых оболочек. Запыленность была уменьшена путем устройства отсосов на формовочных столах, повышения контроля за качеством сырья и соблюдения правил личной гигиены. Т. Бржевская

71302. Меры предосторожности в сульфат-целлюлозном производстве. 1. Химикаты применяемые для приготовления варочного щелока. Банч. 2. Вещества, образующиеся в процессе варки. Пинео. 3. Химикаты, применяемые в отбелке. Маценгер (Danger — handle with care. 1. Three dangerous chemicals make alkaline pulp liquor. Bunch Booker. P. 2. Any chemical that reduces chips to pulp is dangerous. Pineo Malcolm D. 3. ClO_2 adds to hazards of bleaching. Matzenger Chester, Jr), Uulp and Paper, 1957, **31**, № 13, 71—75 (англ.)

Приведено содержание 3 докладов на 45-й конференции по технике безопасности (Чикаго, 1956 г.) о мерах предосторожности при работе с NaOH, Na_2S, ClO_2 и другими в-вами, а также о мерах борьбы с травматизмом в сульфат-целлюлозном произ-ве. Е. Гурвич

71303. Гигиенические исследования в автомобильной промышленности. Сообщение VI. Обследование маляров. 2. Количество кальция в сыворотке крови маляров. Фукусима, Цудзуки (Fukushima Takaaki, Tsuzuki Hiroshi), Нихон эйсэйгаку дзасси, Japan. J. Hyg., 1956, 11, № 4, 236—237 (японск.)

Предыдущее сообщение см. РЖБиол, 1957, 103224.

71304. Материалы к диагностике, клинике и профилактике антракосиликоза среди подземных рабочих угольщиков. Станиславский Я. М., Бараненко А. А., Гофман Е. А. В сб.: Вопр. гигиены труда и проф. заболеваний и горнорудн., хим. и машиностроит. пром-сти. Киев, Госмедиздат УССР, 1958, 49—53

При медицинском обследовании 813 подземных рабочих-угольщиков шахты им. Ильича Кадиевского района (стаж 1—5 лет — 52,1%, свыше 10 лет — 40,1%), установлено: антракосиликоз (А) у 2,6%, начальный пневмофиброз 7,3%, подозрение на А 11,3% (чаще А встречается у рабочих со стажем пылевого произ-ва > 15 лет), туберкулез 4,2%, силикотуберкулез 0,7%, хронич. бронхит 9,7%, эмфизема легких 17,1%, плеврит 3,2%. Бронхит рассматривается как профессиональное заболевание, а эмфизема — как проявление А. В крови больных А, осложненном туберкулезом, определен лимфоцитоз. Рентгеноскопически при А обнаружен ячеисто-линейный фиброз, деформация сосудов, наличие мелких силикотич. узелков. Функциональные пробы облегчают раннюю диагностику А. Рекомендуется: внедрение мокрого бурения, смачивателей, сухого пылеулавливания; рациональная вентиляция, применение распираторов на пыльных участках; организация профилакториев, применение климатолечения, УФ-облучения, кислородной профилактики и др.; профотбор, проведение предварительных и периодич. медицинских осмотров. Т. Бржевская

71305. Об определении свободного кристаллического кремнезема в атмосфере промышленных предприятий. Ави (Sur la dosage de la silice libre cristallisée dans les atmosphéres industrielles. Avy A. P.), Mines, 1957, 12, № 4, 356—363 (франц.)

При установлении степени силикозоопасности атмосферы промышленного предприятия, содержащей кремнистые продукты, учету подлежит лишь свободный кристаллич. кварц. Поэтому задачей анализа воздуха такого предприятия является определение конц-ии кварца в присутствии аморфного кремнезема, силикатов и других кремнистых соединений. Показана большая трудность этой задачи. Детально иссле-

дованы характеристики, точность, источники и величины погрешностей существующих методов анализа кварца в смесях кремнистых в-в: хим., физ.-хим., петрографич., дифференциально-термич., способом дифракции рентгеновских лучей и др. Приведена сопоставительная таблица > 40 анализов, выполненных хим. и дифракционным методами для различных видов произ-ва. В качестве приемлемых рекомендуются модифицированный классич. метод анализа с фосфорной к-той и метод дифракции рентгеновских лучей. Ю. Скорецкий

71306. **Растворимость двуокиси кремния, входящей в состав пылей шахт Донбасса. Лоевский М. Л., Ярым-Агаева Н. Т.** Тр. и материалы Донец. н.-и. ин-та физиол. труда, 1957, **5**, 67—73

Экспериментально установлено, что кол-во SiO_2, переходящее в р-р из разных пылей, увеличивается с увеличением конц-ии суспензии, длительности растворения и исходного кол-ва пыли. Наиболее растворима «инертная» пыль (произ-ва Сталинской ф-ки им. Шверника), наименее — кварц. С увеличением pH растворимость глинистого сланца уменьшается, растворимость кварца — увеличивается. Прямой зависимости между биологич. активностью пыли и ее растворимостью не обнаружено. Т. Бржевская

71307. **Обзор современного состояния исследований и усовершенствований в технике удаления отбросов.**— (A survey of the present status of refuse engineering research and development.—), J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1958, 84, № 1, Part 1, 1539-1—1539-6 (англ.)

71308. **Комитет Совета инженерных обществ США по борьбе с загрязнением атмосферы. Бишоп** (Engineers Joint Council policy statement on air pollution and its control. Bishop C. A.),J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1958, 84, № 1, Part 1, 1541-1—1541-8 (англ.)

В 1955 г. Правлением Объединенного совета инженерных обществ США был создан комитет из представителей правительственных, общественных и промышленных организаций для изучения проблемы борьбы с загрязнением атмосферы (ЗА) с точки зрения интересов и благополучия населения страны, а также отношения к этой проблеме инженерной профессии. В утвержденном Правлением отчете комитета изложены основные принципы по контролю ЗА (общие соображения по характеристикам воздушного бассейна и его роли для жизни людей, растительности и животных; анализ причин ЗА и перечень средств, устройств и мероприятий для предотвращения ЗА или уменьшения вредного действия). Ю. Скорецкий

71309. **Дискуссия по отложению пыли и очистке атмосферы.**— (Discussion on the deposition of dust and atmospheric pollution.—), J. Inst. Fuel, 1958, **31**, № 204, 32—41 (англ.)

К РЖХим, 1958, 25637, 28594, 36749, 50810.

71310. **Проблема удаления пыли в производстве асбеста. Вальтер** (Entstaubungsfragen in der Asbestindustrie. Walter E.), Staub, 1955, № 42, 699—705; Gummi und Asbest, 1956, 9, № 2, 76, 79 (нем.)

Асбестовая пыль может вызвать заболевания асбестозом. Допускаемые конц-ии пыли по нормам ФРГ, применяемые в США, составляют 250 частиц асбеста в 1 *мл* воздуха при длине волокна ~1 μ и 50 частиц в 1 *мл* воздуха при длине волокна ~10 μ. Границ размеров и конц-ий пыли, представляющих опасность для здоровья, не имеется. В уловленной асбестовой пыли содержится до 70% примесей пылей других в-в. Обеспыливание на асбестовых предприятиях обеспечивается местными отсосами. Отсасываемый воздух очищается в рукавных фильтрах и затем в масляных фильтрах, установленных как контрольные на случай повреждения рукавов. Очищенный воздух с добавкой свежего после подогрева и увлажнения возвращается в цех, что дает большую экономию за счет уменьшения теплопотерь при выбросе воздуха. Приводятся схемы вентиляционных установок. Я. Дозорец

71311. **Мокрый инерционный пылеуловитель. Бланк** (Wet inertial dust collector. Blanke John H. D.), Internat. Operat. Engr, 1957, **100**, № 12, 8—10, 22 (англ.)

Описывается комбинированный компактный центробежный мокрый пылеуловитель «Микродин» (М), устанавливаемый непосредственно внутри газохода и дающий степень улавливания 99% для частиц пыли > 5 μ. М состоит из трех секций — смесительной, сепарационной и переходной. Запыленный газ входит в 1-ю секцию при скорости 23—30 *м/сек* и смешивается здесь с тонкораспыленной водой, увлажняющей частицы пыли. В этой секции размещены в шахматном порядке перегородки для дополнительного контакта запыленного газа с влажными стенками. В следующей сепарационной секции газу придается посредством винтовых лопастей спиральное вращение, под воздействием которого взвешенные в газе капли вместе с захваченной пылью отбрасываются к стенкам М, попадают в особые жалюзи и выводятся из аппарата в шлакоприемник. В переходной секции очищ. от пыли газовый поток выпрямляется для рекуперации энергии с помощью другой системы лопастей и выводится из М. М выпускаются производительностью по газу 2500—82 000 $м^3$/*час*.

Ю. Скорецкий

71312. **Происхождение дыма и борьба с ним. Попов** (Origen del humo y su eliminacion. Popow K. I.), Industria u química, 1955, **17**, № 3, 140—143; № 4, 204—208. 226 (исп.)

71313. **Максимальные концентрации на уровне земли газов, выходящих из промышленных дымовых труб. Бест** (Maximum gas concentration at ground level from industrial chimneys. Best A. C.), J. Inst. Fuel, 1957, **30**, № 197, 329-333. Discuss. 333-338 (англ.)

Отмечается, что конц-ии газа на уровне земли достигают наибольших величин на неопределенном расстоянии от дымовой трубы (с подветренной стороны). Расстояние и максим. конц-ии газа зависят от геометрич. характеристики трубы и метеорологич. условий и поддаются расчету, если известна высота, на которую подымается дымовой факел. При проектировании дымовой трубы наиболее важна максим. конц-ия, поскольку она определяет вредность дымового выброса и регламентируется санитарными нормами. Сравниваются результаты расчетов конц-ий по ф-лам Саттона, Базенкета и др. и атомного з-да в Ок-Ридже. Автор приходит к выводу, что для целей расчета максим. конц-ий эти ф-лы равноценны. Ю. Скорецкий

71314. **Мероприятия по уменьшению запаха. Райт** (Odour abatement system. Wright R. H.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 10, 167 (англ.)

Для уменьшения запаха отходящих газов сульфатцеллюлозных заводов рекомендуется окисление черного щелока (Щ) воздухом в стальных башнях, где слабый Щ стекает по вертикальным пластинам из асбоцемента по прямоточному принципу, что предотвращает вспенивание. Газы из варочного котла поступают в поток воздуха, где при окислении превращаются в труднолетучие в-ва, которые поглощаются Щ. Показано, что при неизменном направлении и скорости ветра максим. расстояние, на котором можно ощущать запах значительно уменьшается (в 4 раза). Так, при эксплуатации указанной установки конц-ия дурнопахнущих в-в уменьшается в 10 раз, а радиус распространнеия запаха сокращается с 40 до 1,6—3,2 *км*.

А. Сафьян

71315. Борьба с пожарами на нефтеперерабатывающих заводах. Райзингер (How to fight refinery fires. Risinger J. L.), Petrol Refiner, 1957, 36, № 12, 204, 206, 208, 210, 212, 214, 216 (англ.)

Описаны способы тушения пожаров жидких нефтепродуктов (НП). Выбор способа определяется т-рой вспышки НП и конструкцией резервуара хранилища. Одновременно достигается прекращение доступа воздуха к горящей поверхности НП применением инертного газа (пены, сухих реагентов) и уменьшение испарения НП путем охлаждения его поверхности водой или перемешиванием НП барботированием инертными газами. В. Синьковский

71316. Опасность взрывов смеси горючих паров и газов с воздухом. IV. Факторы, влияющие на результаты определения нижних границ взрываемости горючих компонентов, и методы определения границ. Пильц (Niebezpieczeństwo wybuchów mieszanin palnych par i gazów z powietrzem. IV. Czynniki wpływające na wyniki oznaczania dolnych granic wybuchowości poszczególnych składników palnych i sposoby obliczania przybliżonych wartości tych granic. Pilc A.), Przem. chem., 1956, 12, № 8, 433—442 (польск; рез. русск., англ.)

Рассмотрено влияние различных факторов на нижние границы взрываемости (ГВ) смесей паров или газов с воздухом. Опытные данные сопоставлены с вычисленными с помощью ур-ний, выведенных с учетом т-ры воспламенения газов или паров. Значения нижней ГВ тем ниже, чем больше диаметр камеры, в которой происходит взрыв, и зависят также от места ввода источника зажигания. Содержание O_2 в воздухе не оказывает заметного влияния на нижнюю ГВ, однако верхняя ГВ заметно снижается, если содержание O_2 в воздухе $< 21\%$. При повышении т-ры газовой смеси нижняя ГВ понижается, а верхняя повышается. При повышении давления до нескольких атмосфер происходит сужение ГВ. Нижние ГВ (вычисленные по ур-нию: $v_d = 1{,}6 t_b/CR\%$, где R — мол. теплота горения, V_d — нижняя ГВ и t_b — т-ра воспламенения), мало отличаются от найденных. Библ. 18 назв. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 47296.

С. Яворовская

71317. Защита воздухоразделительных аппаратов от взрывов.— Кислород, 1957, № 5, 29—39

Приводится содержание доклада о мерах по обеспечению безопасной работы воздухоразделительных установок (ВУ), сделанного на заседании Американского института инженеров-химиков в 1956 г. Рассмотрены источники загрязнения воздуха C_2H_2, возможные механизмы взрывов в аппаратах и меры их предотвращения. Наиболее надежным способом обеспечения безопасной работы ВУ является устройство силикагелевых адсорберов для поглощения C_2H_2 из жидкого кислорода. При очень высокой загрязненности атмосферы необходимо прибегать к каталитич. окислению C_2H_2 или низкотемпературной адсорбции его из воздуха. Указаны требования, предъявляемые при конструировании и безопасной эксплуатации ВУ. РЖХим, 1958, 2134. А. Ровинский

71318. Безопасные условия применения пропана. Шютте (Man beachte bei Verwendung von Propan! Schütte), Brandverhüt. und Brandbekämpf., 1958, 8, № 1, 14—15 (нем.)

Описывается несчастный случай при применении C_3H_8 в небольшой установке. На основании расследования причин взрыва и пожара дается ряд указаний по предупреждению взрывов и пожаров, связанных с применением C_3H_8. Я. Дозорец

71319. Вентиляция, отопление и его экономика на целлюлозно-бумажных заводах. Штефэнеску (Ventilaţia, încălzirea şi economia termică în fabricile de celuloză şi hîrtie. Ştefănescu S.), Celuloză şi hîrtie, 1957, 6, № 2, 63—69 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Изложены основные принципы решения проблем вентиляции и отопления в целлюлозно-бумажной промышленности. Рассматриваются потребности различных цехов в тепле и вентиляционном воздухе, а также возможности использования вторичных источников тепла. Приведены графики изменений расходов вентиляционного воздуха в зависимости от т-ры и влажности атмосферы производственных помещений, таблицы уд. расходов воздуха и пара на 1 *т* целлюлозы и схемы вентиляционных систем. Ю. Скорецкий

71320 П. Способ применения дегазаторов металлов и паров металлов. Стай (Method of applying metal and metal vapor decontaminants. Stieh William M.), [William M. Stieh & Co., Inc.]. Пат. США 2774736, 18.12.56

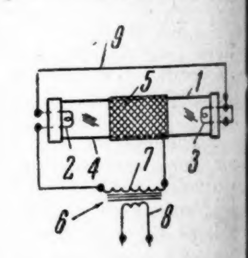
Для обеззараживания поверхностей, загрязненных металлич. Hg, а также воздуха, загрязненного парами Hg, применяют состав, содержащий (в %): этилендиаминтетрауксусную к-ту 5—20 и $Na_2S_2O_3$ 80—95. Состав растворяют в воде (25 *г* в 1 *л*) и полученным р-ром промывают зараженную Hg поверхность, р-р оставляют высыхать на поверхности. Воздух, содержащий пары Hg, просасывают через р-р. Л. Херсонская

71321 П. Газопромывное устройство. Коппола (Gas washing device. Coppola John J.). Пат. США 2787454, 2.04.57

Предложено газопромывное устройство (У) для очистки от дыма и взвесей выхлопных газов дизельных двигателей перед выбросом газов в атмосферу. У состоит из герметически закрытого прямоугольного бака, разделенного не доходящей до дна перегородкой на 2 отделения: для загрязненного (I) и очищенного газа (II). Нижняя часть перегородки снабжена прорезями, закрытыми мелкой сеткой. Днище бака имеет наклон в сторону сливной трубы, служащей для периодич. спуска шлама. Перед включением газа бак заливается до определенного уровня, одинакового для I и II водой, или р-рами щелочей и детергентов. Во время работы У загрязненный газ поступает в I и выходит через II по трубе, присоединенной к вакуум-насосу. Вследствие разности давлений, создаваемой напором входящего газа и насосом, уровень жидкости в II повышается над уровнем в I и перекрывает прорези в перегородке. Загрязненный газ, проходя через отверстия в сетке, разбивается на множество струй и отмывается от загрязнений. Ю. Скорецкий

71322 П. Генератор озона. Пирильо (Osone producing device. Pirillo Santo). Пат. США 2769117, 30.10.56

Устройство предназначается для произ-ва озона в целях дезодорации атмосферы помещений. Схема устройства состоит из газоразрядной трубки *1*, электродов *2* и *3*, стеклянной оболочки *4*, металлич. сетки *5* и повысительного трансформатора *6*. Концы вторичной обмотки *7* трансформатора присодиняются к *5* и одному из электродов лампы, а первичная обмотка *8* включается в сеть. Электроды *2* и *3* соединяются проводом *9*. При появлении на *7* высокого потенциала на сетке возникает «тихий разряд», обращающий в O_3 кислород, содержащийся в прилегающем к *5* слое воздуха. Ю. Скорецкий



71323 П. Впускной кислородный клапан для кислородного дыхательного аппарата с рециркуляцией

воздуха. **Ламбертсен** (Oxygen admission valve for oxygen re-breathing apparatus. Lambertsen Christian J.). Пат. США 2781043, 12.02.57

Описано устройство клапана для автоматич. пополнения расходуемого кислорода в дыхательном аппарате (ДА) с рециркуляцией воздуха, применяемого для работы под водой или в атмосфере, содержащей токсич. газы или дефицитной по кислороду для дыхания. Клапан устанавливается на стенке промежуточного дыхательного мешка ДА из прорезиненной ткани, в который возвращается выдыхаемый легкими воздух после его очистки от углекислоты. Клапан снабжен мембранно-рычажным устройством, приводимым в действие вследствие разности давлений воздуха внутри и снаружи мешка. При каждом вдохе равновесие давлений внутри и вне мешка нарушается, клапан автоматически открывается и впускает в мешок из отдельного источника такой же объем кислорода или смеси кислорода с воздухом. Ю. Скорецкий

71324 П. **Тушение пожаров. Тейкман, Маллиган** (Fire fighting. Teichmann Charles F., Mulligan Rex P.) [Texaco Development Corp.]. Пат. США 2790502, 30.04.57

Предложен метод предотвращения воспламенения или тушения горящего в хранилище органич. масла путем введения на поверхность последнего невоспламеняющейся и подавляющей горение пены, содержащей в себе дополнительно к обычным пенообразующим в-вам равномерно распределенное небольшое кол-во жидкого диметилсиликонового полимера, повышающего точку воспламенения масла. Состав для получения пены состоит (в %): из бикарбоната $NaHCO_3$ 25—45, $Al_2(SO_4)_3$ 45—65, диметилсиликонового полимера 2—8 и до 13 лакричного порошка в качестве стабилизатора пены. Приготовление пены производится одним из двух способов: 1) смесь всех компонентов загружается в общий раздатчик, из которого равномерно выпускается в поток воды, где происходит р-ция с образованием пены; 2) сухие компоненты смеси поступают в два отдельных потока воды, которые затем смешиваются с образованием пены. Ю. Скорецкий

См также: Токсичность: альдегида *о*-протокатехина 28440Бх; хинина 28435Бх; хим. продуктов 71240. Бетон, предохраняющий от излучений 71591. Приемы работы с радиоактивным красным фосфором 70694. Система вентиляции гальванич. ванн 71457. Огнестойкость: красок 72532; текстильных изделий 72739. Получение негорючих пластмасс 72473

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 2)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев*

71325. **Ядерная химия. Кориэлл** (Nuclear chemistry. Coryell Charles D.), Nucleonics, 1957, 15, № 9, 125—127 (англ.)

Краткий обзор современного развития радиохимии. В. Левин

71326. **Технология двуокиси урана — ядерного горючего. Джонсон, Фулкерсон, Тейлор** (Technology of uranium dioxide, a reactor material. Johnson J. R., Fulkerson S. D., Taylor A. J.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 3, 112—117 (англ.)

Обзор. Изделия различной формы из UO_2 (бруски, тигли, трубы, шары, стержни) получают обычными методами керамич. технологии: прессованием, шликерным литьем, протяжкой и горячим прессованием. Приведены физ. свойства UO_2 по сравнению с ThO_2, данные по окислению UO_2, наличию и свойствам окислов UO_2, U_4O_9, U_3O_7, U_2O_5, U_3O_8 и результаты весового дифференциального термич. анализа UO_2, полученной 7 различными методами. Рассмотрено отношение UO_2 к некоторым реагентам: воде, к-там, щелочам, C, H, окислам, Si, Al. Библ. 18 назв. А. Черепанов

71327. **Химическая регенерация облученного ядерного горючего. Лавроский** (Chemical reprocessing. Lawroski S.), Nucleonics, 1957, 15, № 9, 140—141 (англ.)

Краткий обзор современного развития методов регенерации облученного ядерного горючего и удаления радиоактивных отходов. В. Левин

71328. **Реакторы, работающие на жидком металлическом горючем. Купер, Поттер** (Liquid metal fuelled reactors. A bibliography of published and unclassified report literature. Cooper G. L., Potter A., miss. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1956, N Inf/Bib. 106, 26 pp., ill) (англ.)

Библ. опубликованных материалов и несекретных докладов 105 назв. В. Левин

71329. **К вопросу об йодидном методе очистки циркония. Степанова Г. И., Бусол Ф. И.,** Атомн. энергия, 1957, 3, № 10, 344—346

Новое теоретич. объяснение зависимости потока Zr от давления ZrJ_4. Л. Херсонская

71330. **Ниобий — металл для ядерной техники. Коттер** (Niobium as a nuclear metal. Cotter M. J.), Atomics, 1957, 8, № 9, 339—342 (англ.)

Рассмотрены свойства, природные запасы, технология получения и применение Nb в ядерной технике. В. Левин

71331. **Применение радиоактивных индикаторов для исследования процесса обесфосфоривания пирохлорового концентрата. Сахарук П. А., Хазанова Т. П., Грузин П. Л., Тютюнник А. Д.,** Цветн. металлы, 1956, № 7, 7—9

Проведено три серии опытов: с цирконом, пирохлоровым концентратом и с пирохлором, содержащим циркон (0,7% ZrO_2). Минерал обрабатывали р-ром апатита в 10-ной HCl (к-та), в р-р вводили радиоактивный изотоп P. Найдено, что пирохлор, содержащий циркон, полностью обесфосфоривается при вышеуказанной обработке. С. Трудов

71332. **Выделение азота и водорода в водных гомогенных реакторах вследствие радиолиза. Бидуэлл, Кинг, Уайкофф** (Radiolytic yields of nitrogen and hydrogen in water boilers. Bidwell Richard M., King L. D. P., Wykoff Walter R.), Nucl. Sci. and Engng, 1956, 1, № 6, 452—454 (англ.)

Изучено кол-во выделяющихся N_2- и H_2-газов из р-ров $UO_2(NO_3)_2$ (I) нескольких водн. гомог. реакторов (в присутствии избытка O_2). Реактор типа «Гипо» содержал 13,6 *л* слегка подкисленного р-ра 1,92 М I (14,5% U^{235}); его уд. тепловыделение составляло 0,40 *квт/л*. Реактор типа «Супо» работал с 12,7 *л* 0,32 М р-ра I (88% U^{235}); его уд. тепловыделение составляло 2,4 *квт/л*. Паразитный реактор представлял собой автоклав емкостью в 1 *л*; он работал на несколько более конц. р-ре, чем «Супо»-реактор, с уд. тепловыделением в 0,11 *квт/л*. Выделение N_2 из паразитного реактора вычислялось по увеличению давления в соответствии с р-цией: $2HNO_3 \rightarrow N_2 + 5/2O_2 + H_2O$. Выделение N_2 увели-

чивается с увеличением конц-ии р-ра I в то время как выделение H_2 при этом уменьшается. О. Мартынова

71333 П. Производство тетрафторида урана. Клейн, Гейдж (Manufacture of uranium tetrafluoride. Klein David X., Gage Hugh B.), [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2768872, 30.10.56

Усовершенствованный метод парофазного восстановления UF_6 газообразным HCl позволяет получать UF_4 (об. в. 1,6—2,0 *г/см³*), который непосредственно пригоден для произ-ва металлич. U. Пары UF_6 и HCl тангенциально вводят в реакционную камеру (РК), имеющую форму перевернутого конуса. Ввод реагентов осуществляют вблизи днища РК, создавая там зону относительно высокой скорости газа и высокой турбулентности. Поступая в верхнюю часть РК (где площадь сечения увеличивается), поток теряет скорость, турбулентность его снижается, что способствует осаждению твердых частиц UF_4. UF_4 выводят через днище РК, а газообразные продукты — через верхнюю ее часть. Такая конструкция РК исключает возможность осаждения мелких частиц UF_4, которые остаются в зоне р-ции пока их размер не увеличивается до 6—8 μ. Крупность частиц регулируют объемн. скоростью газа, поступающего в РК. В РК подают газ в 2-кратном или большем (6—8-кратном) избытке по отношению к объему реагирующих газов. Таким избыточным газом может служить N_2, UF_6, содержащий 10—40% органич. разбавителя (перфтордиметилциклогексан), HCl и др. В РК поддерживают т-ру ~ 200—400°. Л. Херсонская

71334 П. Получение тяжелой воды. Бушелл, Киртон (Production of heavy water. Bushell W. J., Kearton C. F.), [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 726771, 23.03.55

Тяжелую воду (ТВ) или воду, обогащенную ТВ, получают путем многостадийного электролиза. H_2, отбираемый в каждой из промежуточных электролитич. ячеек (ЭЯ), поступает в соответствующую обменную камеру (ОК), где в присутствии гидрогенизационного катализатора контактируется в паровой фазе с водой. Катализатор промотирует переход D_2 из газовой фазы в водяные пары, последние при выходе из каждой ОК конденсируют, и часть образовавшейся при этом воды подают в ЭЯ, предшествующую на 1—2 ЭЯ той, из которой был отобран H_2. Кол-во воды, поступающей в ОК, регулируется в соответствии с кол-вом поступающего туда же H_2 и содержанием в нем D_2 таким образом, чтобы выходящие из ОК водян. пары имели примерно такой же состав, как в ЭЯ, расположенной на 2—3 места ранее той ЭЯ, из которой отбирался H_2. H_2, выходящий из ОК, смешивают с H_2, выделяющимся в предыдущей ЭЯ, и затем аналогичным путем подают на контактирование в соответствующую ОК и т. д. При этом кол-во D_2 в газообразном H_2 прогрессивно убывает от ячейки к ячейке. Когда в последних ЭЯ получается чистая ТВ или вода, очень богатая ТВ, H_2, образующийся в этих ЭЯ, не обрабатывают водой в ОК, а сжигают в O_2 или воздухе. Получающаяся при этом вода возвращается в ЭЯ, предшествующую на 1—2 места ту ЭЯ, из которой отбирался H_2. Л. Х.

71335 П. Регенерация и очистка азотной кислоты. Уинн (Nitric acid recovery and purification. Winn Francis W.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2776189, 1.01.57

При регенерации HNO_3 из р-ров (напр. полученных при выщелачивании U-руд и после экстракции $UO_2(NO_3)_2$ органич. р-рителем содержащих NHO_3 и нитраты прочих металлов) для предупреждения аккумуляции в HNO_3 хлоридов, вызывающих усиленную коррозию нержавеющей стали, хлориды окисляют до Cl_2 с помощью O_3. Для этого при ректификации HNO_3 из точки ректификационной колонны (РК) с максим. конц-ией хлоридов (напр. 0,031% Cl) отводят обычно 5—25 (10—15) %-ную HNO_3 охлаждают ее в теплообменнике и водяном холодильнике до 71° и обрабатывают (в течение 2 час) в спец. резервуаре воздухом, содержащим 1% O_3; образующийся Cl_2 удаляется вместе с воздухом, а HNO_3 (содержащая напр. 0,024% Cl) подают насосом через теплообменник обратно в колонну ниже точки отвода. Снизу из колонны отводится 50—60%-ная NHO_3. Окислы азота (напр. выделяющиеся при разложении нитратов металлов по пат. США 2757072, а также при выщелачивании руды, при разложении $UO_2(NO_3)_2$ и т. д.) промывают и охлаждают до 38° в скруббере, орошаемом водой, окисляют в камере воздухом и подают в абсорбционную колонну, орошаемую слабой HNO_3. Из точки этой колонны с максим. конц-ией хлоридов отводят в РК часть 20—25%-ной HNO_3, а снизу колонны 50—55%-ную HNO_3. Слабая HNO_3 из скруббера поступает в отстойник, где отделяются твердые частицы, затем часть ее возвращают в скруббер, а остальную направляют в РК. Вместо O_3 можно применять обогащенный воздух или O_2. Приведена схема. Г. Рабинович

71336 П. Регенерация свободной и связанной азотной кислоты из растворов нитратов металлов. Капп, Уэйнрик (Recovery of free and combined nitric acid from metal nitrate liquors. Kapp Number Martin, Weinrich William Whitney) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission] Пат. США 2757072, 31.07.56

Р-р, содержащий HNO_3 и нитрат металла (напр., полученный при выщелачивании U-руды), подают непрерывно вместе с циркуляционным конц. р-ром в нагревательную камеру (НК) выпарного аппарата, работающего с принудительной циркуляцией. Для предупреждения осаждения солей в НК, смесь нагревают при усиленной циркуляции р-ра до т-ры несколько ниже т. кип. (на 3—6°). Из НК р-р поступает в испарительную камеру, где нагревается, напр. острым паром, до 116—154° (121°). Выделяющиеся пары HNO_3 и H_2O направляются в установку концентрирования HNO_3, а расплав. (1000 вес. ч.), содержащий гидраты нитратов с т-рой затвердевания ~93°, подают в распылительную камеру (кальцинатор), через которую циркулируют газы (7350 вес. ч.), нагретые в особом подогревателе до 232—870° (650° при переработке р-ра, полученного при выщелачивании U-руды). Продолжительность пребывания нитратов в камере ~ 12 сек., при этом происходит их дегидратация и разложение нитратов. Циркуляционные газы, содержащие окислы N, пары H_2O и окислы металлов, выходят из камеры с т-рой 177—788° (370°), проходят циклон для отделения окисей металлов и с помощью газодувки возвращаются в цикл. Часть этих газов (1/8), содержащих ~ 35 об. % окислов N, отводят непрерывно в абсорбционную систему произ-ва HNO_3. Г. Рабинович

ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

Серная кислота, сера и ее соединения

71337. Сернокислотная установка по способу Качкарова. Снеллинг (A Kachkaroff sulphuric acid

plant. Snelling F. C.), Chemistry and Industry, 1958, № 11, 300—306 (англ.)

Приведены схемы, описание аппаратуры, опыт работы и технологич. режим установки, работающий по способу Кашкарова, с суточной производительностью 60—65 т 78%-ной H_2SO_4. В установке используют газоочистительную массу с газового з-да в Ист Гринвиче (Англия). Г. Рабинович

71338. **Реакции сульфатов при высокой температуре. Часть 1. Термическое разложение сульфатов щелочных металлов в присутствии окиси алюминия. Часть 2. Термическое разложение сульфатов щелочноземельных металлов и их смесей в присутствии окиси алюминия.** Османи, Датар (Reactions of sulphates at high temperature. Part I. Thermal decomposition of the sulphates of the alkali metals in the presence of alumina. Part II. Thermal decomposition of alkaline earth sulphates and their mixtures in presence of aluminium oxide. Osmani Razia, Datar D. S.), J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1953, 16, 162—166; Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14135; 1957, 20, № 1, 1—5 (англ.)

1. Сульфаты щел. металлов в присутствии Al_2O_3 или боксита разлагаются полностью при 800—900°. Оптимальное мол. соотношение Al_2O_3 : сульфат = 1 : 2. Большее содержание Al_2O_3 тормозит разложение. Предварительные опыты показали, что из остатка после разложения можно извлечь Na-карбонат и глинозем. 2. Исследовано влияние Al_2O_3 или боксита на разложение сульфатов Ba, Ca, Mg и смесей $CaSO_4$ с сульфатом Na, K, Mg, Na_2CO_3, NaOH, Na-алюминатами при 900°. Во всех случаях разложение ускоряется, что объясняется образованием промежуточных продуктов Al-сульфата или алюминатов, которые при 900° находятся в жидкой фазе. Максим. разложение происходит при соотношении компонентов, соответствующем образованию алюминатов; при большем содержании Al_2O_3 разложение тормозится. Предложен способ получения SO_2 нагреванием смеси гипса, Na-сульфата и боксита в мол. соотношении $CaSO_4 : Na_2SO_4 : Al_2O_3 = 4:2:1$; из остатка, содержащего алюминаты Na и Ca, Na_2SO_4 и немного $CaCO_4$, выщелачивают водой Na_2SO_4, а из алюминатов получают чистую Al_2O_3 по видоизмененному способу Байера и побочные продукты NaOH и $Ca(OH)_2$. Можно также нагреванием Na_2SO_4 с бокситом получить SO_2, NaOH и чистую Al_2O_3. При использовании для этой цели буркеита $Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ (получаемого из рассола озера Самбхар), ввиду того что Na_2CO_3 тормозит разложение Na_2SO_4, надо добавить больше Al_2O_3. Библ. 15 назв. Г. Рабинович

71339 П. **Установка для получения порошковой серы.** Мито Масаицу. Японск. пат. 1854, 16.03.56

Установка состоит из обогреваемой снаружи камеры (с герметич. крышкой), в которую загружают серную руду или грубый помол S. В камеру подают сжатый N_2, CO_2, дымовые газы или какие-либо другие негорючие газы. При нагревании S сублимируется, и пары с током инертного газа переводят в камеру охлаждения, где происходит образование серного цвета. Приведен чертеж установки. М. Гусев

71340 П. **Устройство для непрерывной экстракции серы из серной руды и регенерации растворителя.** Ириэ Нидзюо, Мурои Сигэру [Нихон иосэйко кабусики кайся]. Японск. пат. 256, 20.01.56

В герметич. камере последовательно расположены открытые удлиненные резервуары для р-рителей (Р) (CS_2, CCl_4 или их смесь), для воды и если необходимо еще резервуар для горячей воды. Через эти резервуары проходит погруженная в них конвейерная лента. Все резервуары для нагрева содержимого до 43—44° имеют водяную рубашку. В резервуар для Р помещают предварительно подогретый до 42—43° Р. Серную руду через загрузочную воронку подают на ленту конвейера, погруженную в резервуар с Р, и затем герметически закрывают камеру. На конвейерной ленте руда медленно движется через Р. В последнем руда находится в течение 1 часа и из нее экстрагируется вся S; затем в следующем резервуаре из руды водой вымывается Р, при этом слой Р осаждается на дне. Далее руду переводят в камеру, где из нее паром отгоняют остатки Р, который в конденсаторе отделяется от воды. Р, содержащий S (из резервуара с водой), отделяют от воды и вместе с Р с растворенной S из 1-го резервуара передают на отгонку S и регенерацию. Благодаря герметичности всего цикла Р регенерируется на 95—97%. Выход S из руды 95%. М. Гусев

71341 П. **Экстрагирование серы из серной руды.** Ириэ Нидзюо, Мураи Сигэру [Нихон ио сэйко кабусики кайся]. Японск. пат. 2958, 20.04.56

Установка для экстрагирования S из серных руд, не содержащих металлов, состоит из герметически закрытого экстрактора, куда загружают размельченную руду и заливают р-ритель (CS_2), и из кристаллизатора. Экстрактор и кристаллизатор соединены между собой двумя трубопроводами. Для предотвращения засорения трубопроводов примесями, содержащимися в руде, и для предупреждения проникновения этих примесей в кристаллизатор в нижней части экстрактора установлена система фильтров. Кристаллизатор расположен несколько ниже экстрактора и заполнен теплой водой; еще ниже расположен резервуар, соединенный с кристаллизатором двумя трубопроводами. В этом резервуаре происходит окончательная кристаллизация и очистка S. Все секции установки оборудованы нагревательными устройствами для отгонки CS_2, поступающего далее по системе трубопроводов в конденсаторы. Установка дает возможность повысить степень экстракции S из руды до 95%, снизить на 5—3% расход р-рителя и сократить продолжительность цикла. М. Гусев

71342 П. **Удаление соединений серы из газов.** Кавасуми Сёхати, Ясухара Коити [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1518, 3.03.56

Газы, содержащие соединения S, обрабатывали в реакторах при 200—400°. В качестве катализатора использовали V_2O_5 в сочетании с диатомовой землей, активированным углем, Al_2O_3 или SiO_2 с добавлением к нему в качестве активатора щелочей, Р или Mo. При снижении активности катализатора, его активность восстанавливают, пропуская через него при 350—600° газы, содержащие H_2. Пример. Через реакционную колонну с внутренним диам. 100 *мм* и высотой ~ 1 *м* с 8 *л* катализатора пропускали со скоростью 2,5 *м³/час* коксовый газ, содержащий 14—15 *г* S в 100 *м³* (в виде сернистых соединений). В качестве катализатора использовали смесь диатомовой земли с 4,0% V_2O_5 с добавленными к ней в качестве активатора Р и K_2O. Т-ра катализа 250°. Выходящий из колонны газ содержал 0,5—0,8 *г* S на 100 *м³* газа. После того, как через колонну было пропущено ~ 500 *м³* газа повысили т-ру катализа до 600° и через катализатор пропустили коксовый газ с объемн. скоростью 3000 *м³/м³·час* и восстановили его активность. Содержание H_2S в полученном после продувания катализатора газе 70 *г*/100 *м³* газа. После регенерации катализатора вновь понизили т-ру катализа до 250° и пропустили через реакционную колонну очередное кол-во очищаемого коксового газа. Содержание S в очищенном газе вновь составило 0,5—0,8 *г*/100 *м³* газа. Процесс очищения газа и восстановления катализатора повторяли пятикратно и в общей сложности очи-

стили 3000 $м^3$ газа. Содержание S в очищенном газе было $< 0{,}8$ г/100 $м^3$ газа. В. Зломанов

71343 П. Способ стабилизации трехокиси серы. (Procédé de stabilisation de l'anhydride sulfurique) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1130571, 7. 02. 57

К жидкой SO_3 для стабилизации добавляют 0,5—2,5 вес.% хлорангидрида щавелевой к-ты $(COCl)_2$. Г. Рабинович

71344 П. Способ и аппаратура для взаимной обработки жидкостей газами или парами, в частности при получении серной кислоты. Хальтмейер (Verfahren und Vorrichtung zur wechselseitigen Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen oder Dämpfen, insbesondere bei der Herstellung von Schwefelsäure. Haltmeier Alfred) [Farbenfabriken Bayer Akt. Ges.]. Пат. ФРГ 940116, 8.03.56

Поглощение SO_3 серной к-той проводят в одном (или последовательно в нескольких) горизонтальном или наклонном аппарате, нижняя часть которого представляет собой ванну для жидкости, а через верхнюю проходят газы или пары. Для охлаждения образующейся H_2SO_4 и поглощения ее из отходящих газов, жидкость (отдельно от обрабатываемого газа или пара) выдавливают с помощью газа (воздуха) или пара по многим погруженным в жидкость вертикальным трубкам, укрепленным в решетке и значительно простирающимся в газовое пространство. Из этих трубок жидкость переливается и по их наружной поверхности возвращается в ванну. Для выдавливания жидкости можно применять компримированную часть газа или пара, проходящего над жидкостью, или испарять часть жидкости с помощью расположенных в ванне нагревательных змеевиков. Приведено описание деталей аппаратуры и схемы. Г. Рабинович

См. также: Избирательная абсорбция H_2S р-рами карбонатов 71077

Азотная промышленность

71345. Установка для выделения аммиака из коксовых газов промыванием кислотой. Кабеле (Kyselinová pračka na vypírání čpavku z koksárenského plynu. Kabele K.), Paliva, 1957, 37, № 2, 56—58 (чешск.; рез. русск., нем.)

Описано промывное устройство для выделения $(NH_4)_2S_2O_3$ из коксовых газов, построенное на коксовом з-де в Чехословакии. После годовой эксплуатации установлено, что это устройство более выгодно там, где обеспечена хорошая очистка газов от смол. Библ. 5 назв. И. Елинек

71346 К. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Вып. 8. Контроль производства в цехе слабой азотной кислоты. Гос. н.-и. и проектн. ин-т азотн. пром-сти. М., Госхимиздат, 1958, 113 стр., илл., 4 р. 90 к.

71347 П. Регенерация аммиака из газов или разбавленных водных растворов. Мунаката Хидэдзи, Имамото Садасукэ, Михара Кадзухико [Асахи касэй коге кабусики кайся]. Японск. пат. 2831, 16.04.56

Водный р-р или газ, содержащие в небольших конц-иях свободный NH_3, соединения NH_3 или их смеси, пропускают сквозь слой катионообменных смол и полностью адсорбируют NH_3. Затем пропускают через этот слой смолы смесь р-ров $(NH_4)H_2PO_4$ (I) и $(NH_4)_2HPO_4$ (II). I частично переходит в II и одновременно с этим восстанавливается способность катионообменной смолы адсорбировать NH_3. После этого р-р выпаривают при нормальном или другом давлении; II частично распадается на I и NH_3. К оставшемуся р-ру добавляют р-р I; вновь полученную смесь р-ров I и II снова пропускают через слой той же катионообменной смолы, вновь выпаривают и повторяют цикл сначала. В результате получают газ или водн. р-р NH_3 соответствующей конц-ии. В. Зломанов

71348 П. Способ переработки аммиачной воды, содержащей сероводород (Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelwasserstoff enthaltendem Ammoniakwasser) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 916826, 18.07.55

Дополнение к пат. ФРГ (РЖХим, 1956, 78628). При окислении содержащегося в NH_3-воде $(NH_4)_2S$ в $(NH_4)_2SO_4$ воздухом или O_2-содержащим газом при высокой т-ре под давлением на насадке с большой поверхностью части аппарата, соприкасающиеся с кислыми газами (H_2S, CO_2, HCN и т. д.), изготовляют из коррозионностойких материалов или покрывают ими. Можно применять Ta, Ni—Cr- или Fe—Ni—Cr-сплавы, Va-сталь, Cr—Si-сталь, Al и т. п., а также керамиковую футеровку. Г. Рабинович

71349 П. Дальнейшее усовершенствование способа переработки аммиачной воды, содержащей сероводород. Гроскинский, Умбах (Weiterbildung des Verfahrens zur Verarbeitung von Schwefelwasserstoff enthaltendem Ammoniakwasser. Grosskinsky Otto, Umbach Helmut) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 916827, 18.07.55

Дополнение к пат. ФРГ РЖХим, 1956, 78628. Для лучшего отвода тепла при р-ции окисления $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2S_x$, $(NH_4)_2S_2O_3$ и т. п., содержащихся в NH_3-воде (I), воздухом или O_2-содержащим газом при высокой т-ре под давлением к I добавляют разбавитель — водн. р-р неорганич. соли (предпочтительно $(NH_4)_2SO_4$); орошаемую насадку (активированный уголь) располагают в аппарате-автоклаве попеременно с холодильниками; воздух подают в нескольких местах по высоте автоклава. Если конц-ия HCN в I $\geqslant 5\%$ от конц-ии H_2S, то для предупреждения излишнего образования HCNS и загрязнения им $(NH_4)_2SO_4$, следует предварительно удалить HCN из газа или I известными способами. Для уменьшения уноса NH_3 воздухом, I и воздух пропускают через автоклав прямотоком или лучше проводят окисление в 2 ступени: в 1-й прямотоком с воздухом, обедненным O_2 из 2-й ступени, а во 2-й противотоком со свежим воздухом. Пример. В автоклав 1-й сверху прямотоком с обедненным воздухом из автоклава 2-го подается 1,4 $м^3/час$ I, содержащей (в г/л): NH_3 192, H_2S 112, CO_2 83 и 4,2 $м^3/час$ выходящего снизу р-ра $(NH_4)_2SO_4$ — $(NH_4)_2S_2O_2$ (II), т-ра смеси р-ров 128°. Высота попеременных слоев насадки и холодильников должна быть такой, чтобы т-ра в автоклаве колебалась в пределах 130—170°. 4,2 $м^3$ р-ра II возвращаются насосом в 1-й автоклав, а 1,4 $м^3$ направляются во 2-й автоклав сверху, куда противотоком снизу подается свежий воздух, причем $(NH_4)_2S_2O_3$ почти полностью окисляется в $(NH_4)_2SO_4$ (580—590 кг), р-р которого направляется на упарку с помощью пара, полученного при процессе (в холодильниках). Избыток NH_3, содержащийся в отработанном воздухе, улавливается водой, причем получается чистая I. Приведена схема. Г. Рабинович

71350 П. Каталитический метод получения цианистого водорода из окиси углерода и аммиака. Хансен Гюнтер (Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd und Ammoniak. Hansen Günter, Günther Hamprecht) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt. Ges.]. Пат. ФРГ 1000359, 19.06.57

HCN получают при повышенной т-ре в связанных друг с другом реакторах, содержащих один — Al_2O_3 (I), CaO (или) MgO, другой — катализатор и окись щел.-зем. металла. Смесь NH_3 с CO или остаточный после контактирования и выделения HCN газ пропускают в реакторы поочередно. CaO и (или) MgO наслаивают на I или добавляют к I при механич. формовке. Пример. 1-ю стадию проводят при 650°, соотношения $NH_3 : CO = 1:4$, скорости газа 50 *л/час* в присутствии смеси CaO и катализатора синтеза (соотношение 4:5), обеспечивающего выход HCN 60—65% теор. при соотношении $NH_3 : CO = 1:10$. 2-ю стадию проводят при 850°, соотношении в остаточном газе $H_2 : CO = 7:13$, скорости газа 100 *л/час*. HCN улавливают после каждой стадии р-ром KOH. Суммарное превращение NH_3 100%. Ю. Голынец

См. также: Азотная пром-сть Польши в период 1917—1947 гг. 69650

Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

71351. **Чистота металлического натрия. Ватанабэ Синдзюн**, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1958, 7, № 52, 14—20 (японск.)

Обзор способов и аппаратуры для очистки металлич. Na. Библ. 42 назв. М. Гусев

71352. **Об обезвоживании и сушке глауберовой соли. Баба Тосимото**, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1958, 3, № 1, 992—999 (японск.)

Обзор способов сушки глауберовой соли и применяемой при этом аппаратуры. Библ. 24 назв. М. Гусев

71353. **О некоторых вопросах технологии получения калия карбидотермическим способом. Серебренникова М. А.**, Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1957(1958), вып. 5, 22—24

На основании опытов следует, что при получении K в периодич. печах целесообразно стремиться к получению пористых остатков продукта р-ции, при которых обеспечиваются высокие выходы K и облегчается их выгрузка. При составлении шихт следует руководствоваться не только соотношением KCl и CaC_2, но, главным образом, процентным содержанием KCl в шихте, обусловливающим определенную консистенцию массы шихты при восстановительном процессе, от которой при прочих равных условиях зависит выход K. Оптимальное содержание KCl в шихте зависит от содержания в нем NaCl. Технич. сорта KCl обычно содержат примесь NaCl ($\geqslant 1{,}4\%$), который при т-ре процесса восстановления способствует плавлению шихты; содержание NaCl $> 1{,}4\%$ ведет к ухудшению качества получаемого металла, который становится хрупким, крупитчатым или даже жидким. Поэтому следует применять KCl 1-го сорта, в кол-ве $\leqslant 50\%$. Н. Ширяева

71354. **Получение сульфата калия на заводе, перерабатывающем рапу [морской воды]. Сакамото** (Sakamoto Karoku), Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, **11**, № 5, 248—254 (японск.; рез. англ.)

Путем концентрирования десульфатизированной рапы в вакуум-выпарных аппаратах получают NaCl, карналлит и «нио»-соль (НС). Так называемая НС является побочным продуктом при получении двух вышеуказанных солей. Она подобна по составу меллагиту Е. Николи — солевой смеси $MgCl_2$, KCl, $MgSO_4$. $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (I) переходит в НС при разложении с небольшим кол-вом воды. При этом выделяется ~ 75% K_2SO_4 из I вместе с сырым KCl из карналлита (вследствие обменного разложения). Извлечение K при 25° — 56—60%. Легко добиться повышения выхода K_2SO_4 до 80% за счет использования K_2SO_4, остающегося в маточном р-ре. Результаты, выраженные графически с помощью диаграмм равновесия Ока для океанских солей, оказались достаточно удовлетворительными. Из резюме автора

71355. **Хлорирование и улетучивание серебра при хлорирующем обжиге. Зазубин А. И., Лебедев Б. Н.**, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 1, 3—11 (рез. каз.)

Изучено поведение Ag и влияние различных факторов на процесс хлорирования Ag при хлорирующем обжиге с NaCl в окислительной атмосфере. Смесь Ag, NaCl и других в-в перемешивалась в ступке и прокаливалась в токе воздуха (100 *мл/мин*) в течение 2 час., после чего остаток анализировался на Ag, AgCl, NaCl и соединения других металлов. Степень хлорирования (СХ) Ag при т-ре 500—700° почти не меняется и составляет 12%. При дальнейшем повышении т-ры она растет и при 1200° равна ~ 50%. Влияние других в-в изучалось при т-ре 1000°. Установлено, что СХ Ag определяется степенью разложения NaCl с выделением активных хлорирующих агентов: Cl_2 и HCl. СХ увеличивается в присутствии O_2, H_2O, SO_2 и SO_3, легко разлагающихся сульфатов Fe, Cu, Zn, сульфидов Pb, Zn, Cu и Fe, Al_2O_3 и SiO_2, а также хлоридов Fe, Zn, Cu и Mg. В. Шацкий

71356. **Плавка и рафинирование золота и серебра. Тадзима, Хирацука** (Tadjima S., Hiratsuka Y.), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 6, 338—348 (японск.)

Обзор. Рассмотрены методы получения Ag и Au и их очистка. Приведены сравнительные данные по добыче Ag и Au в Японии и других странах за период 1949—1953 гг. Библ. 15 назв. М. Гусев

71357. **Изучение условий хранения аморфного бора. Ефремкин В. В., Шевелева С. С.**, Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1957 (1958), вып. 5, 232—235

Хранение аморфного B на воздухе сопровождается уменьшением содержания активного B на 2—2,5%. При этом происходит образование H_3BO_3 и субокислов B. Для повышения содержания B в продукте можно удалять H_3BO_3 путем ее выщелачивания кипящей водой с последующей фильтрацией и сушкой продукта. После проведения указанных операций содержание активного B увеличивается, но на 0,3—0,9% становится меньше, чем в исходном свежевысушенном на воздухе боре. Установлено, что для хранения аморфного B следует применять герметичную тару. Н. Ширяева

71358. **Об очистке безводного хлорида алюминия, полученного хлорированием глинистого сланца. Аоки** (Aoki Yu), Кобэ сёсэн дайгаку киё. Рикогаку хэн, Rev. Kobe Univ. Mercant. Marine. Scient. and Technol. Sec., 1954, № 1, 35—39 (японск.; рез. англ.)

Исследован процесс очистки (в частности удаления $FeCl_3$) $AlCl_3$, полученного прямым хлорированием манчжурского глинистого сланца (МГС). Смесь паров $SiCl_4$, $TiCl_4$, $AlCl_3$ и $FeCl_3$, полученных хлорированием брикета (МГС) и коксового порошка, обрабатывали чистой Fe-стружкой при высоких т-рах. Восстановление и удаление $FeCl_3$ в виде $FeCl_2$ с помощью стружки было наиболее эффективным при 300—400°. Применение влажного Cl_2 несколько повышало эффективность процессов хлорирования. Описанным методом получен чистейший $AlCl_3$ с содержанием примесей (главным образом $FeCl_3 + TiCl_4$) $< 0{,}01\%$. Из резюме автора

71359. **Получение глинозема из высококремнистых бокситов и каменноугольных зол спеканием с известняком. Мазель В. А., Елисеева А. А., Оксюзов В. А.**, Тр. Всес. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 39, 227—241

Изучен процесс получения Al_2O_3 из высококремнистых бокситов (Б) и каменноугольных зол (З) спека-

нием с $CaCO_3$. Б, З или чистая Al_2O_3 перемешивались с $CaCO_3$ и добавками FeO и TiO_2. Шихта (Ш) прокаливалась и после охлаждения спеки подвергали двойному содовому выщелачиванию. На основании данных хим. и кристаллооптич. анализов уточнены оптимальный состав Ш, т-ра спекания и режим охлаждения спека. Оптимальное кол-во $CaCO_3$ лежит в пределах образования соединений от $5CaO \cdot 3Al_2O_3 + 2CaO \cdot SiO_2$ до $CaO \cdot Al_2O_3 + 2CaO \cdot SiO_2$. Для З кол-во $CaCO_3$ лежит выше первого предела на 6—9%. Оптимальной т-рой процесса для вращающейся печи является т-ра, обеспечивающая частичное расплавление Ш ($\geqslant 1350°$). Для получения саморассыпающихся спеков и высокой степени извлечения Al_2O_3 ($\geqslant 85\%$) необходима выдержка спека в течение 6—10 мин. при т-ре $\sim$ 1300°. При этом получаются алюминатные р-ры с конц-ией > 56—60 *г/л* Al_2O_3; потери щелочи с красным шламом равны 35 *кг* Na_2O на 1 *т* извлеченного Al_2O_3. В присутствии примесей FeO и TiO_2 ($\sim 5\%$ каждого) т-ра плавления Ш снижается на $\sim$ 25°. В случае примеси FeO для достижения высокой степени извлечения Al_2O_3 необходимо присутствие в Ш восстановителя (В), напр. древесного угля. Большой избыток В (выше 200% от теоретич.) ухудшает технологич. свойства Ш, вероятно, вследствие обволакивающего действия угля. В. Шацкий

71360. Получение глинозема из каолинов спеканием с известняком. Мазель В. А., Елисеева А. А., Тр. Всес. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 39, 214—226

Исходные в-ва измельчали до —134 меш, смешивали и брикетировали; затем брикеты подвергали спеканию. Полученные спеки дважды выщелачивали содой по стандартной методике (Т : Ж = 1 : 5). Установлено, что оптимальная дозировка $CaCO_3$ в шихте должна обеспечить получение в спеках $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ и $2CaO \cdot SiO_2$. Полнота превращения в условиях вращающейся печи осуществляется при частичном плавлении шихты при 1350—1375°. Для получения саморассыпающихся спеков и высокого извлечения Al_2O_3 необходимо замедленное охлаждение спеков от т-ры р-ции до 1300° в течение $\geqslant$ 20 мин. Примеси MgO сильно снижают извлечение Al_2O_3. В оптимальных условиях достигнуто извлечение Al_2O_3 $\geqslant 85\%$, а хим. потери соды $\sim$110 *кг* на 1 *т* Al_2O_3, переведенного в р-р. В. Шацкий

71361. Исследование термохимического разложения сульфата алюминия. Печковский В. В., Кетов А. Н., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 10, 1506—1510

Исследован процесс термохим. разложения $Al_2(SO_4)_3$ (I) (один из методов переработки алунита и получения глинозема) в зависимости от т-ры, времени, конц-ии O_2 в газе, добавок в шихте (Ш) и восстановителей в зоне р-ции. I отдельно или с добавками TiO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3 обжигали в трубчатой печи при т-ре 700—900° в токе газа (3,5 *л/час*): N_2, O_2, воздуха, смеси воздуха с N_2 (10% O_2), CO. Кол-во разложившегося I определяли по убыли в весе; общую S в газообразных продуктах разложения определяли непрерывно титрованием SO_2 (полученного после восстановления SO_3 окисью углерода) посредством 0,1 н. р-ра J_2. Скорость разложения (СР) I растет с т-рой, но достаточная скорость достигается лишь при т-ре $> 900°$. Снижение конц-ии O_2 в газах очень мало увеличивает СР I. Добавки Fe_2O_3 и Cr_2O_3 каталитически увеличивают СР I; напр., при 850° за 30 мин. чистый I разложился на 32,1%, а с добавкой Cr_2O_3 — на 83,0%. Особенно сильно увеличивается СР I в присутствии газообразных восстановителей; так, при т-ре 800° на воздухе за 15 мин. I разлагается на 8,8%, а в CO — на 78,4%. При этом продуктами разложения являются Al_2O_3 и SO_2. В. Шацкий

71362. Промышленное непрерывное производство перхлората аммония. Шумахер, Стерн (Large-scale continuous production of ammonium perchlorate. Schumacher Joseph C., Stern David R.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 9, 428—432 (англ.)

Приведены дополнительные данные: об описанном ранее (РЖХим, 1957, 31236) з-де NH_4ClO_4, работе з-да при различном температурном режиме (нормально: т-ра р-ции 90°, т-ра кристаллизации NH_4ClO_4 35°), растворимости NH_4ClO_4 в системе $NH_4ClO_4 - NaCl - H_2O$ при 25—80°, хим. составе продукта, содержащего до 99,9% NH_4ClO_4 и применяемого в качестве окислителя для ракетного топлива. Рассмотрено также влияние влажности на чувствительность продукта к взрыву, бризантность, техника безопасности, коррозия материалов для аппаратуры и контрольно-измерительных приборов. Библ. 13 назв. Г. Рабинович

71363. Получение редкоземельных металлов. Исино Тосио, Сиокава Дзиро, Кагаку, Chemistry (Japan), 1958, 13, № 2, 162—164 (японск.)

Обзор за 1956 г. Библ. 17 назв. Н. Ширяева

71364. Выщелачивание марганца из пиролюзитовой руды с применением пирита. Томас, Уолли (The leaching of manganese from pyrolusite ore by pyrite. Thomas G., Whalley B. J. P.), Canad. J. Chem. Engng, 1958, 36, № 1, 37—43 (англ.)

Разработан новый метод выщелачивания (В) Mn из бедных ($\sim 4\%$ Mn, $\sim$ 50% SiO_2, $\sim$ 40% Fe) пиролюзитовых руд. Метод основан на использовании пирита (П) в качестве источника к-ты и ионов Fe^{2+}. В 1-м варианте В осуществляют нагреванием аэрированной водн. суспензии руды и П. В автоклаве при высоком давлении O_2 заметно ускоряет процесс, однако и в открытых сосудах при 90° он идет достаточно быстро (90% Mn экстрагируется за 4 часа). Ион Fe^{2+} непрерывно регенерируется в ходе В по схеме: $Fe^{2+} \underset{FeS_2}{\overset{Mn}{\rightleftarrows}} Fe^{3+}$. Полученный р-р, содержащий $\sim$ 100 *г/л* $MnSO_4$, после контроля кислотности возвращают для растворения новых порций руды. При выпаривании (нагрев до 175°) этого рециркулирующего р-ра получают осадок $MnSO_4 \cdot H_2O$. Осадок содержит $< 4\%$ примесей (Al, Ca, Mg, Si). В другом варианте процесса в автоклаве предварительно нагревают водн. суспензию П. Нагрев ведут при 110° сначала под давлением O_2, а затем — в его отсутствие. Получаемый кислый р-р, содержащий $\sim$ 200 *г/л* $FeSO_4$ используют для В руды при комнатной т-ре. Оба варианта рекомендуют для крупномасштабного произ-ва. Л. Херсонская

71365. Получение марганца из бедных руд посредством аммиачно-карбаматного процесса. Уэлш, Питерсон (Manganese from low-grade ores by the ammonium carbamate process. Welsh J. Y., Peterson D. W.), J. Metals, 1957, 9, № 6, 762—765 (англ.)

Построен з-д в Ривертоне (штат Минисота) производительностью 180 *т* руды в сутки, выпускающий $MnCO_3$ высокой чистоты. Руда содержит 9—10% Mn (большей частью в виде MnO_2), 25—28% Fe (в виде гематита). Процесс основан на способности MnO образовывать в водн. р-рах, содержащих высокие конц-ии NH_3 и CO_2, растворимый комплекс, который разрушается при нагревании, теряя NH_3, в результате чего происходит осаждение $MnCO_3$. Mn-соединения (помол < 18 *мм*) восстанавливают до MnO в шахтной печи посредством CO, затем измельчают полученный материал до —30 меш и выщелачивают аммиачно-карбаматным р-ром; полученной пульпе дают отстояться в отстойниках и нагревают р-р до 55—65° в чанах, вследствие чего выделяется NH_3 и осаждается $MnCO_3$. Пульпу из $MnCO_3$ сгущают до 70%-ного содержания твердого в-ва во вращающихся сушилках, при этом еще дополнительно выделяются NH_3 и CO_2 (идущие на подкрепление р-ра для выщелачивания); полученный $MnCO_3$ содержит $> 46\%$ Mn и $< 0,8\%$ приме-

...ой, остальное — H_2O и NH_3. Извлечение Mn составляет ~ 70%. Проведены работы по получению из $MnCO_3$ различных химикатов высокой чистоты. Н. П.

71366. **Обжиг марганцевых сульфидных масс. Бучухури Я. Г., Чагунава В. Т., Панцулая Т. В.,** Сообщ. АН ГрузССР, 1956, **17**, № 8, 703—710

Изучено окисление MnS при 600—1000° в присутствии воздуха и O_2. Содержание S в образцах 28%; размер зерен 1,5—2 *мм* и 0,07—0,12 *мм*. Окисление протекает достаточно быстро за первые 40—50 мин. при 600—700°, после чего скорость окисления значительно падает. При применении O_2 вместо воздуха скорость окисления увеличивается в 2,5 раза (и более), по конечная степень десульфуризации получается меньшей, чем при применении воздуха. Использование для окисления O_2 приводит, кроме этого, к увеличению сульфатизации Mn. При т-рах > 700° степень десульфуризации увеличивается на 7—8% на каждые 100°. При увеличении степени измельчения (с 1,5—2 *мм* до 0,07—0,12 *мм*) резко возрастает степень десульфуризации (с 72 до 90% при 800°). Увеличение скорости воздуха при обжиге лишь увеличивает скорость десульфуризации без заметного изменения конечной величины степени десульфуризации. Библ. 9 назв. В. Матвеев

71367 П. **Получение концентрированного раствора перекиси водорода. Окада Тацудзо, Йосидзава Сиро** [Эдогава кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1312, 25.02.56

1 *кг* парaазотолуола растворяют в 12 *кг* $\alpha \cdot \alpha'$-дипаратолилэтана. К р-ру добавляют 270 *кг* 0,1%-ной Na-амальгамы (полученной электролизом NaCl с Hg-катодом) и 1 *кг* воды. Смесь хорошо перемешивают и по окончания р-ции оставляют на некоторое время в покое. В верхнем слое собирается р-р 1 *кг* гидразотолуола в 12 *кг* $\alpha \cdot \alpha'$-дипаратолилэтана, а в нижнем — 40%-ный водн. р-р NaOH. Верхний слой осторожно отделяют от нижнего, тщательно промывают водой для удаления остатков щелочи и добавляют к нему небольшие кол-ва Mg или Ca (для осаждения на поверхности этих металлов примесей металлич. ртути); спустя некоторое время добавляют 240 *г* чистой воды и продувают O_2. В результате в р-ре вновь образуется два слоя. Из нижнего слоя получают 370 *г* 38%-ного р-ра H_2O_2, а из верхнего — р-р параазотолуола и $\alpha \cdot \alpha'$-дипаратолилэтана. Выход H_2O_2 равен 95% от теоретич. Вместо Mg и Ca можно использовать Mg, Ca, Al, Sn одновременно или их сплавы. В. Зломанов

71368 П. **Получение концентрированного раствора перекиси водорода. Окада Тацудзо, Йосидзава Сиро** [Эдогава кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1871, 22.03.55

К органическому соединению, растворенному в органич. р-рителе, добавляют воду; на полученный р-р действуют амальгамой щелочн. металлов. После перевода р-ра в восстановленное состояние, его на некоторое время оставляют в покое, затем отделяют верхний слой (р-р органич. р-рителя) от нижнего слоя (р-ра NaOH), обрабатывают верхний слой р-ра Al или Sn. После того как мельчайшие капли Hg, содержащиеся в р-ре, осядут на поверхности Al или Sn, к р-ру органич. р-рителя (верхний слой) добавляют воду и окисляют. Пример. 1 *кг* параазотолуола растворяют в 12 *кг* $\alpha \cdot \alpha'$-дипаратолилэтана ф-лы n-$CH_3C_6H_4CH(CH_3)C_6H_4CH_3$-$n$. В р-р добавляют 270 *кг* 0,1%-ной Na-амальгамы (полученной при электролизе поваренной соли ртутным методом), 1 *кг* воды, тщательно перемешивают и оставляют на некоторое время в покое. В результате р-ции образуются 2 слоя: верхний слой — р-р 1 *кг* гидразотолуола в 12 *кг* $\alpha \cdot \alpha'$-дипаратолилэтана, нижний слой — 40%-ный водн. р-р NaOH. После отделения верхний слой тщательно промывают водой для удаления оставшейся NaOH, пропускают несколько раз через колонну с насадкой из Al- или Sn-фольги (или из порошка Al или Sn), отделяют оставшиеся в р-ре остатки Hg, добавляют 240 *г* чистой воды и сквозь полученный р-р продувают 370 *г* O_2. Получают 36%-ный р-р H_2O_2. Одновременно с этим парагидразотолуол переходит в параазотолуол. Его вновь восстанавливают и используют как парагидразотолуол и возвращают в цикл. Выход H_2O_2 равен 90% от теоретического. В. Зломанов

71369 П. **Способ получения фтористого натрия из кремнефтористого натрия. Аугустин** (Sposób otrzymywania fluorku sodowego z fluorokrzemianu sodowego. Augustyn Władysław) [Instytut Chemii Nieorganicznej]. Польск. пат. 38170, 30.09.55

Предложен способ получения NaF (I) из Na_2SiF_6 (II) методом аммиачного гидролиза по р-ции $Na_2SiF_6 + 4NH_3 + (n+2)H_2O = 2NaF + 4NH_4F + SiO_2 \cdot nH_2O$. I отделяют от SiO_2 (III) при помощи фракционного осаждения. Необходимое для более полного разделения увеличение размеров кристаллов I до 0,2—0,6 *мм* достигают прибавлением к II в качестве зародышей кристаллов I. Процесс ведут при интенсивном перемешивании и возможно более высокой т-ре с применением газообразного NH_3. Р-р NH_4F (после отделения III при 20°) можно использовать для получения других солей, напр. NaF, Na_3Al, F_6, NH_4HF_2. С. Яворовская

71370 П. **Способ выпаривания рассола. Аояма Морио, Суги Дзиро, Оба Нобукуни** [Нихон сэмбай кося]. Японск. пат. 3733, 22.05.56

Рассол (15 $м^3$) 15,2° Bé упаривают в вакуум-аппарате до 17,5° Be′, нагревая паром давл. 1 *ат*, добавляют 15 $м^3$ маточного р-ра (после кристаллизации соли) с конц-ией 30,5° Be′ и доводят конц-ию р-ра до 24,5° Be′. Добавляют 0,0003% олеата сорбитана и продолжают выпаривание. Получают (без образования накипи) 2,7 *т* соли, содержащей (в %): H_2O 3,73, $CaSO_4$ 1,01, $MgSO_4$ 1,37, $MgCl_2$ 1,22, KCl 0,47, NaCl 91,55. Г. Рабинович

71371 П. **Получение устойчивого раствора гипохлорита натрия. Амэмори Сёгоро.** Японск. пат. 1125, 17.02.56

Для получения устойчивого р-ра NaOCl к р-ру NaOCl добавляют небольшое кол-во хлористых соединений Co, Ni, Mn, Cr, сульфаты этих металлов или смесь этих солей. Соли железной к-ты, $NaClO_3$ и $NaClO_2$, содержащиеся в р-ре NaOCl, растворяются, а Ni, Co, Mn, Cr и Fe выпадают из р-ра в виде их окислов или гидроокиси и удаляются. Для сравнения устойчивости р-ра NaOCl были взяты р-р, полученный патентуемым методом, и р-р, приготовленный ранее применявшимися методами. В 1-м содержание Cl сразу после получения р-ра было 6,5%; по истечении 1 месяца 6,5%; по истечении 3 месяцев 6,5%; по истечении 6 месяцев 6,4%; по истечении 1 года 6,3%. Во 2-м сразу после его получения содержание хлора было 6,5%; по истечении 1 месяца 3,8%; по истечении 3 месяцев 0,0%. Пример. 25 *кг* NaOH растворили в 100 *л* воды, ввели в р-р 20—22 *кг* Cl_2. В процессе р-ции добавили 6 *мл* р-ра 1%-ного $CoCl_2$. После завершения р-ции выпал осадок черного цвета, затем добавили еще 4 *мл* р-ра 1%-ного $CoSO_4$, оставили в покое на одни сутки, после чего профильтровали и удалили осадок. К отфильтрованному р-ру добавили чистую воду и получили 200 *кг* 6%-ного р-ра NaOCl. После хранения полученного р-ра NaOCl в течение одного года, содержание в нем Cl почти совершенно не уменьшилось. В. Зломанов

71372 П. **Производство безводной глауберовой соли. Накаи Сиро** [Кимура Хидейоси]. Японск. пат. 8923, 7.12.55

Через расплав $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ непрерывно продува-

ют воздух с т-рой несколько выше т-ры расплава соли. После этого воздух, вместе с парами воды, поступает в конденсатор, где охлаждается до т-ры примерно 30° (вода конденсируется). Затем воздух направляют в подогреватель и вновь вводят в цикл. М. Гусев

71373 П. Способ получения двузамещенных фосфатов щелочно-земельных металлов и люминесцентные составы, содержащие такие фосфаты. (Procédé de fabrication de phosphate alcalino-terreux bibasique et poudre luminescente contenant un tel phosphate) [Ateliers de Constructions Electriques de Charleroi]. Франц. пат. 1122382, 5.09.56

Чистые двузамещенные фосфаты, не содержащие одно- и трехзамещенных фосфатов, осаждают из р-ра, поддерживая постоянную величину pH введением NH_3-газа. Напр., для осаждения $CaHPO_4$ к р-ру $(NH_4)_2HPO_4$ медленно приливают р-р $CaCl_2$, поддерживая pH 5,0—5,1; при осаждении $BaHPO_4$ поддерживают pH 7,2—7,4. Патентуется также применение полученных этим способом фосфатов для произ-ва люминесцентных составов. Е. Бруцкус

71374 П. Способ получения перхлората аммония. Шумахер (Process for making ammonium perchlorate. Schumacher Joseph C.) [Western Electrochemical Co.]. Пат. США 2739873, 27.03.56

Однородные по размеру кристаллы NH_4ClO_4 (I), не содержащего примесей хлоратов и органич. в-в (увеличивающих его взрывоопасность) и пригодного в качестве окислителя для ракетного топлива, получают р-цией NH_3 с водн. р-ром HCl и $NaClO_4$ при 90° с последующей раздельной кристаллизацией полученных I и NaCl, пользуясь тем, что с изменением т-ры растворимость I изменяется значительно, а растворимость NaCl — очень мало. Вместо HCl (к-та) можно применять CO_2, H_3PO_4, H_2SO_4. Пример. В реактор непрерывно подавали (*кг/час*): безводн. NH_3 291, HCl (к-та) 22°Bé 1780, 56%-ного р-ра $NaClO_4$ 3760, конечного маточного р-ра, содержащего 30 I и 15% NaCl, 4940. При этом поддерживали т-ру 90° и отводили 170 *л/мин* р-ра в вакуум-кристаллизатор, где испарялось 852 *кг/час* воды и т-ра понижалась до 35°. Пульпу отводили в центрифугу и получали 2640 *кг/час* I, содержавшего 127 *кг* воды. Этот I промывали насыщ. р-ром чистого I для удаления следов NaCl и сушили (в случае надобности можно отсортировать кристаллы желательного размера). Маточный р-р из центрифуги, содержавший 20% NaCl и 15% I, в кол-ве 8960 *кг/час* подавали во 2-й кристаллизатор, где при 80° испарялось 3180 *кг/час* воды и кристаллизовалось 454 *кг/час* NaCl, который отделяли во 2-м центрифуге. Маточный р-р из нее в кол-ве 4940 *кг/час* возвращали в цикл. Приведена схема. Г. Рабинович

71375 П. Способ получения сульфата аммония из сульфата кальция и карбоната аммония. Като Цунэо, Конно Сабуро [Нихон Тиссо Хирё кабусики кайся]. Японск. пат. 5168, 27.07.55

В р-р, со взвешенным в нем гипсом, вводят р-р $(NH_4)_2CO_3$ (2—4 моля NH_3 на 1 моль CO_2), содержащий свободный NH_3. В процессе р-ции сквозь р-р продувают CO_2, переводят свободный NH_3 в $(NH_4)_2CO_3$ или в $(NH_4)HCO_3$. Часть продукта р-ции снова добавляют к взвеси гипса и весь цикл повторяют вновь. Пример. В смеситель непрерывно подают в виде шламма $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ конц-ии 64,5%. Одновременно сюда же подают из 1-го реактора 60% прореагировавшей смеси $CaCO_3$ и $(NH_4)_2SO_4$, все это хорошо перемешивают и переводят во 2-й реактор. 40% прореагировавшей смеси $CaCO_3$ и $(NH_4)_2SO_4$ по другому трубопроводу направляют в фильтровальную установку, где после фильтрации получают 40%-ный р-р $(NH_4)_2SO_4$. Осадок $CaCO_3$ промывают водой и при этом получают еще 10%-ный р-р $(NH_4)_2SO_4$. Кол-во промывной воды составляет 0,43 вес. ч. от кол-ва полученного ранее 40%-ного р-ра $(NH_4)_2SO_4$. Промывную воду, содержащую 10% $(NH_4)_2SO_4$, подают в отдельный резервуар, куда одновременно с этим извне по отдельным трубопроводам подают водн. р-ры NH_3 и CO_2; получают р-р $(NH_4)_2CO_3$, содержащий свободный NH_3. Процесс может проводиться непрерывно. В. Зломанов

71376 П. Способ получения мелкозернистого карбоната кальция. Симосато Дзёдзи, Аиура Мунэо, Эдзаки Сиро [Нихон гому кабусики кайся]. Японск. пат. 2688, 11.04.56

Осажденный обычным методом $CaCO_3$ обрабатывают солями карбоновых к-т ароматич. ряда (соли фталевой и ксилолдикарбоновой к-т, бензойной и толуиловой к-т и др.). Полученный таким образом мелкозернистый $CaCO_3$ используется в качестве наполнителя резины. В. Зломанов

71377 П. Способ получения мелкозернистого карбоната кальция. Симосато Дзёдзи, Аиура Мунэо, Эдзаки Сиро [Нихон гому кабусики кайся]. Японск. пат. 2689, 11.04.56

Мелкозернистый $CaCO_3$, полученный обычным методом, обрабатывают р-ром кремневой к-ты или колл. р-ром, содержащим кремневую к-ту. Пример. К взвеси $CaCO_3$ добавляют Na_2SiO_3 в кол-ве 1—20% (в пересчете на SiO_2), подкисляют р-р HCl (к-та) или р-ром NH_4Cl или продувают р-р CO_2. В последнем случае происходит р-ция: $Na_2SiO_3 + CO_2 \rightarrow SiO_2 + Na_2CO_3$. В результате р-ции мелкозернистый порошок $CaCO_3$ адсорбирует на своей поверхности SiO_2. Продукт используется в качестве наполнителя резины. В. Зломанов

71378 П. Приготовление борогидридов щелочноземельных металлов. Каннингем, Брайант, Гос (Preparation of alkaline earth metal borohydrides. Cunningham George L., Bryant John M., Gause Emily M.) [Callery Chemical Co.]. Пат. США 2784053, 5.03.57

Р-р $NaBH_4$ в моноэтаноламине или N,N-диметилформамиде смешивают с приблизительно эквивалентным кол-вом р-ра хлорида Ba, Ca, Sr, Mg или $MgSO_4$ в том же р-рителе. Образующийся борогидрид Ba, Ca, Sr или Mg растворим в указанном р-рителе, в то время как NaCl и Na_2SO_4 практически нерастворимы и осаждаются из р-ра. Р-цию проводят при комнатной т-ре. После отделения осадка NaCl или Na_2SO_4 р-ритель выпаривают (в вакууме при комнатной т-ре) и получают кристаллы сольватированного борогидрида щел.-зем. металла. Пример. 10,21 *г* $NaBH_4$ и 73,08 *г* $MgSO_4 \cdot 3Na_2SO_4$ растворяют в 130 *г* моноэтаноламина. Образующуюся суспензию перемешивают в течение 4 час при 25°. Осадок (75,7 *г* Na_2SO_4) отфильтровывают; выход SO_4^{2-} в осадок 93%. Л. Херсонский

71379 П. Способ покрытия защитной оболочкой борогидридов [щелочных металлов] и получение состава, способствующего хранению и использованию этих продуктов (Procédé d'enrobage des borohydrures alcalins et composition obtenue facilitant la conservation et l'utilisation de ces produits) [Soc. Monsavon-l'Oréal]. Франц. пат. 1124235, 8.10.56

Расплавляют на водяной бане 25 *г* продукта «Carbowax 1540» (поликонденсат 35 молекул окиси этилена) при 60° и прибавляют при перемешивании 15 *г* измельченного $NaBH_4$. Получают массу, в которой борогидрид равномерно распределен в нейтр. агенте и которая содержит 37,5% борогидрида. Массу можно сохранять без особых предосторожностей. Могут быть также использованы натуральные и синтетич. воска, высокомолекулярные спирты и продукты поликонденсации окиси этилена. Полученная масса в воде и других р-рителях легко эмульгируется. Ю. Михайлов

71380 П. Способ формования крупных гранул сырого сернокислого глинозема. Кувата Цутому, Сугата Юдзиро. Японск. пат. 1122, 17.02.56

Два вала диам. 1 *м*, имеющие симметричные сферич. выемки, вращаются на параллельных осях в противоположном направлении таким образом, что эти выемки совмещаются на линии соприкосновения валов. В выемки заливают конц. горячий р-р сырого сернокислого глинозема (продукт обработки каолина H_2SO_4 (к-та) без отделения нерастворимого осадка) в момент прохождения или наивысшего положения. По мере вращения валов до момента совпадения выемок (~ 1 мин.), р-р в них почти отвердевает; когда выемки совмещаются, происходит окончательная формовка и уплотнение гранул. Процесс протекает автоматически в течение 1,5—2 мин. М. Гусев

71381 П. Способ получения алифатических фторированных соединений. Шерер, Кюн, Форхе (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Fluorverbindungen. Scherer Otto, Kühn Heinrich, Forche Eberhard) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1000798, 27.06.57

Названные в-ва получают при 300—700° из HF и углеводородов, содержащих ⩾ 1 атом другого галогена (кроме F) в присутствии катализатора AlF_3 или AlF_3 с добавкой Cu, Mg или их галогенидов. При добавке небольших кол-в MgF_2 к AlF_3 почти подавляется образование $CClF_3$ из CCl_4 (I), а добавка CuF_2 способствует образованию $CClF_3$ (II) и полностью подавляет образование CF_4. Катализаторы получают при повышенной т-ре из HF и стружек Al, кусков пористой Al_2O_3, сплава Al и Cu или Mg, смеси стружек Al или Al_2O_3 со стружками Mg или Cu, или из Al_2O_3, пропитанной р-рами галогенидов Mg или Cu. Фторированные углеводороды с ⩾ 2 атомами C получают лучше из соответствующих олефинов, Cl_2 и HF в присутствии катализатора. Пример. Через Ni-трубку, содержащую куски активной Al_2O_3, в течение 40 час. при 360—400° пропускают HF и затем смесь I и HF в мол. соотношении 1 : 1,9 со скоростью 1 мол. I в 1 час. Продукт содержит (в %) CCl_3F 18, CCl_2F_2 4,3, II 19 и I 19,5. Ю. Голынец

71382 П. Процесс производства углекислого газа (Procédé de fabrication du gaz carbonique) [Cie, Industrielle et Minière du Nord et des Alpes et M. Vsevolod Dachkevitch]. Франц. пат. 1123809, 28.09.56

Для увеличения содержания CO_2 в газе, образующемся во время диссоциации $CaCO_3$ при нагревании за счет сжигания топлива, предлагается подаваемый для сжигания угля воздух обогащать кислородом до содержания 35%. Это позволяет, за счет уменьшения содержания нейтр. газов в воздухе и увеличения кол-ва сжигаемого топлива, довести содержание CO_2 в газе до 53%, вместо 30%. Г. Таращанский

71383 П. Получение металлического титана. Матида Кадзуо, Такахаси Кумпэй, Ясунага Ацуику [Токуяма сода кабусики кайся]. Японск. пат. 2304, 29.03.56

К р-ру $TiCl_4$ добавляют соответствующее кол-во порошка металлич. Mg. В полученную смесь вводят электроды и пропускают ток. В результате между электродами, отдельными зернами порошка Mg и $TiCl_4$ происходит электрич. искровой разряд и через 3—4 мин. бесцветный $TiCl_4$ переходит в розовый $TiCl_3$, а через 10 мин. получается промежуточный продукт $MgTiCl_4$, который находится в колл. состоянии. Через 20—30 мин. после этого $MgTiCl_4$ внезапно воспламеняется и переходит из колл. состояния в спекшуюся массу. На этом р-ция заканчивается и получается металлич. Ti. Помимо Mg может быть использован любой металл, обладающий свойствами восстановителя, а именно — металлич. Na, Si, Al и другие металлы. Электроды делают из Cu, Ni и других металлов. Пример. На 20 *мл* р-ра $TiCl_4$ добавляют 9 *г* порошка металлич. Mg (размер зерен 20—40 меш), помещают смесь в стеклянный резервуар, вставляют в смесь медные электроды и при помощи индукционной катушки дают электрич. искру. Спустя ~ 1 час смесь, находящаяся в резервуаре, воспламенится. Выключают ток, вынимают из резервуара спекшуюся массу, тщательно промывают ее разведенной HCl (к-та), сушат и получают 8,1 *г* порошка черного цвета. Под микроскопом при увеличении в 100 раз этот порошок имеет серебристо-белый металлич. блеск. Хим. состав порошка Ti 98% и Cu 0,92%. Выход Ti 92%. В. Зломанов

71384 П. Способ получения двуокиси хлора. Кемпинский (Sposób otrzymywania dwutlenku chloru. Kępiński Józef) [Instytut Chemii Ogólnej]. Польск. пат., 37420, 20.05.55

Чистую ClO_2 получают восстановлением хлоратов с помощью SO_2 в кислом (напр. содержащем 4 *моль/л* H_2SO_4) р-ре, поддерживая конц-ию хлората ($NaClO_3$) ⩽ 1 *моль/л*, предпочтительно 30—100 *ммоль/л*; одновременно удаляют образующийся Na_2SO_4. Получают газ с мол. соотношением $ClO_2 : Cl_2$ ⩾ 30 : 1; выход ClO_2 90—95%, считая на хлорат. Е. Бруцкус

71385 П. Получение йода из соленых грунтовых вод. Кавaнами Такасукэ [Аиои когё кабусики кайся]. Японск. пат. 418, 24.01.56

Небольшое кол-во соленых грунтовых вод подвергают электролизу, после чего эту воду смешивают с соленой грунтовой водой, не подвергавшейся электролизу. В результате почти весь J, содержащийся в грунтовой воде, переходит в свободный. Пример. 1 *л* соленой грунтовой воды подвергают электролизу при $D_к$ 25—50 *а/дм²*, силе тока 1,8—8,5 *а* и напряжении 5 *в*. Анод — Pt-пластинка; катод — пластинка из нержавеющей стали. Затем воду смешивают с 5—150 *л* соленой грунтовой воды, не подвергавшейся электролизу. Несмотря на то, что к воде не добавляют никаких хим. реагентов, ~ 95% J, содержащегося в грунтовой соленой воде, переходит обычно в свободное состояние. Эту воду с J_2 пропускают через слой активированного угля, анионообменной смолы или слой какого-либо другого адсорбента, способного адсорбировать йод (на 1 ч. J_2 требуется 5 ч. активированного угля или 1,5—2 ч. анионообменной смолы). J_2 адсорбируется при конц-ии в воде 5—10 *мг/л*, затем адсорбент обрабатывают 2%-ным р-ром NaOH, Na_2SO_3 или другими реагентами, растворяющими J_2, и извлекают из него J_2. Адсорбент используют многократно. В. Зломанов

71386 П. Применение агентов, способствующих образованию центров кристаллизации, при восстановлении солей до металлов. Рой, Маков, Линь Вэй-чжэн, Кунда (Use of catalytic nucleating agents in the reduction of salts to metal. Roy Tuhin Kumar, Mackiw Vladimir Nicolaus, Lin Wei Cheng, Kunda Vasyl) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2767082, 16.10.56

В сернокислый или аммиачный р-р Cu, Co или Ni, содержащий ~ 150 *г/л* соответствующего металла, вводят небольшое кол-во (~ 0,01 *г/л*) негазообразного неметаллич. агента, способствующего быстрому образованию кристаллич. зародышей (З). Такими агентами являются различные соли: фосфаты, цианиды, тиосульфаты, нитриты, сульфиты и др. Могут применяться активированный уголь, соли органич. соединений, N_2H_4, NH_3, CH_2O, а также карбонаты, гидроокиси и сульфиды щел. металлов. Восстановление проводят при повышенных т-ре и давлении. Полученные З отделяют и вводят в новую порцию р-ра соответствующей соли, которую восстанавливают с целью получе-

ния частиц металла (оседающих на З) с большей кажущейся плотностью, чем исходные З. Восстановление новой порции р-ра в присутствии З может быть проведено также для получения вторичных З со средним диам. ~ 1 μ. Пример. К 2000 ч. р-ра, содержащего 50 *г/л* Ni в виде $NiSO_4$ (мол. соотношение NH_3 : Ni и $(NH_4)_2SO_4$: Ni соответственно 3 : 1 и 1 : 1), добавляют 0,5 *г/л* $S_2O_4^{2-}$ (в виде $Na_2S_2O_4$). Р-р восстанавливают H_2 при 176° и давл. 56 *ати* в течение 2 час. Получается тонкий порошок, могущий служить в качестве З.
Л. Херсонская

См. также: Адсорбция углекислоты р-ром поташа 71078

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

71387. Удобрения в 1958 г. Хилл (Fertilizers — 1958. Hill H. E.), Tasman. J. Agric., 1958, **29**, № 1, 78—81 (англ.)

Приведены хим. состав удобрений, зарегистрированных в Тасмании для продажи в 1957—1958 гг., и цены на них.
Е. Бруцкус

71388. Производство удобрений. Висванатхан (How your fertilizers are manufactured. Visvanathan T. R.), Indian Farm., 1958, **7**, № 11, 36—37 (англ.)

Дано краткое описание процессов произ-ва и ассортимента удобрений азотных з-дов Индии: действующего и расширяющегося в Синдри и строящихся в Нангале, Нейвели и Роуркела.
Г. Рабинович

71389. Цианамид кальция — производство и потребление, мировое и в Югославии. Петрич (Kalcijumcijanamid — proizvodnja i potrošnja u svijetu i kod nas. Petrić Ivo), Tehnika, 1958, **13**, № 4, Hem. ind., **12**, № 4, 61—64 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Дана история развития произ-ва $CaCN_2$; приведены статистич. данные (в сравнении с другими N-удобрениями).
Г. Рабинович

71390. Способ получения сульфата аммония с помощью реакции в газовой фазе между аммиаком, серным ангидридом и водой. Ито, Масуда, Кобаяси (Ito Yukio, Masuda Etsuro, Kobayashi Etsuro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 10, 1260—1262 (японск.)

71391. Кобылецкие фосфориты Закарпатья, их химический состав и возможные пути применения. Дистанов Г. К., Уч. зап. Биол. фак. Кирг. ун-та, 1957, вып. 8, 71—73

Кобылецкие фосфориты содержат 12—22% P_2O_5; они относятся к легкорастворимым фосфоритам; залежи их значительны. Вегетационные опыты показали их эффективность в качестве Р-удобрений. Е. Бруцкус

71392. К вопросу о химии фосфатов. Мартенс (Considérations sur la chimie des phosphates. Martens P.), Ann. Gembloux, 1957, **63**, № 1, 1—12 (франц.)

Обзор. Природные и чистые Са-фосфаты, томасшлак и другие, их свойства и оценка как удобрений. Приведены кривые нагревания $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.
Е. Бруцкус

71393. Исследования процесса производства плавленого кальций-магний-фосфатного удобрения в Новой Зеландии. Биллингхерст, Николсон (An investigation into the manufacture of fused calcium-magnesium phosphate fertilizer in New Zealand. Billinghurst W. M., Nicholson D. S.), N. Z. Dept. Scient. and Industr. Res. Bull., 1956, **119**, 66 pp. (англ.)

Разработан способ получения Ca-Mg-фосфатного удобрения плавлением шихты из природного фосфата и дунита или серпентина в электрич. печи с последующим быстрым охлаждением плава в потоке воды под высоким давлением. Продукт содержит ~ 23% P_2O_5 общей, из них > 90% в лимоннорастворимой форме, и до 19% MgO. Приведены схемы, планы и описание оборудования з-дов производительностью 50 000 и 10 000 *т/год* и техно-экономич. соображения о их строительстве в 4 точках Новой Зеландии. Библ. 38 назв.
Е. Бруцкус

71394. Концентрирование фосфорной кислоты, полученной сернокислотным разложением фосфоритов Каратау, и получение фосфорно-аммиачного удобрения «аммофоса». Милованова С. К., Научно-техн. информ. бюл. Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгисидам, 1957 (1958), № 9, 60—73

Лабораторные и полузаводские опыты показали, что H_3PO_4, полученную из фосфоритов Каратау, можно упаривать только до конц-ии 36—38% P_2O_5, так как при дальнейшем упаривании выпадает $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$. Приведена схема разработанного способа получения аммофоса: к-ту, содержащую 34% P_2O_5, нейтрализуют NH_3 до pH 6,8; пульпу, содержащую главным образом $NH_4H_2PO_4$ с примесью $(NH_4)_2HPO_4$ и $MgHPO_4$ и 30—33% H_2O, смешивают с ретуром — мелким высушенным аммофосом — в шнеке-смесителе, причем одновременно происходит гранулирование. Смесь с влажностью 10—11% поступает в промежуточную барабанную сушилку; т-ра топочных газов 500—600° на входе и 100° на выходе. Т-ра нагрева аммофоса для предупреждения потерь $NH_3 \leqslant 85°$. После сушки аммофос рассевается. Продукт с размером частиц 3—1 *мм* содержит в среднем (в %): P_2O_5 общей 49,2, лимоннорастворимой 48, водорастворимой 36,5, NH_3 13, MgO 5,1, SO_3 6,2, H_2O 2,2. Проведены также опыты по сушке в распылительной сушилке; в этом случае для получения пульпы можно применять к-ту с конц-ией 20—22% P_2O_5 (без упарки), но габариты сушилки велики, и кроме того продукт должен быть подвергнут последующему гранулированию. Библ. 9 назв.
Е. Бруцкус

71395. Фосфорная кислота высокой концентрации. Стриплин, Мак-Найт, Мегар (Phosphoric acid of high concentration. Striplin M. M., Jr, McKnight David, Megar G. H.), J. Agric. and Food Chem., 1958, **6**, № 4, 298—303 (англ.)

Приведено описание и результаты работы установки TVA для получения фосфорной к-ты конц-ией 76—77% P_2O_5, названной «суперфосфорной» (I). Р (~ 1,1 *т/час*) распыляется в испарителе (стальном диам. 2,4 *м*, длиной 7,2 *м*, футерованном огнеупорным кирпичом) и частично сгорает, выделяя теплоту, необходимую для испарения остальной части Р. Газы и воздух, необходимый для полного сгорания Р, поступают сверху в камеру сжигания (из графитовых блоков диам. 2,5 *м*, высотой 11,4 *м*, охлаждаемую снаружи водой). В нижнюю часть камеры подается часть воды, необходимой для охлаждения и гидратации P_2O_5. Затем газы поступают вниз гидрататора (из угольных блоков высотой 11,4 *м*, шириной 2,5 *м*, 8-угольного сечения). Гидрататор орошается водой и разб. H_3PO_4. Полученная в камере и в гидрататоре I стекает в хранилище. Газы из гидрататора, содержащие остаток к-ты в виде капелек и тумана, поступают сверху в скруббер Вентури из нержавеющей стали, в горловину трубы которого вбрызгивается циркулирующая, слабая H_3PO_4, охлаждаемая водой; часть этой к-ты отводится на орошение гидрататора. Далее газы проходят сепаратор, из верха которого засасываются вентилятором, и с содержанием < 0,2% P_2O_5 выбрасываются в трубу. Общий выход P_2O_5 составляет 99,9%; в виде I получается 88%

всей P_2O_5. Для получения всей продукции в виде I необходимо небольшое увеличение циркуляции к-ты. Опыты показали возможность произ-ва I на установке для получения обычной H_3PO_4 после некоторого переоборудования. Свойства **I:** состав — 49% всей P_2O_5 находится в виде орто-к-ты, 42% в виде пиро-к-ты, 8% в виде триполи- и 1% в виде тетраполифосфорной к-т. При разбавлении I водой происходит гидратация полифосфорных к-т и выделяется теплота. Приведены графики плотности и вязкости к-т конц-ией 72—78% P_2O_5 при различных т-рах и результаты опытов по коррозии различных материалов при действии I при 15—115°: металлы и сплавы оказались более стойкими, а пластмассы и резиновые материалы такими же стойкими, как при действии H_3PO_4 конц-ией 36,5% P_2O_5. I можно хранить при 0° и даже ниже, не опасаясь кристаллизации. Стоимость ее транспортировки и хранения на единицу P_2O_5 ниже, чем обычной H_3PO_4, и как показали опыты в промышленном оборудовании, применяя ее, можно получить более конц. удобрения: суперфосфат с содержанием до 55% P_2O_5 и жидкое удобрение 11-36-0; при получении удобрения 5-20-20 сушка не нужна, так как т-ра процесса выше и гранулирование происходит при меньшей влажности. Библ. 12 назв. Е. Бруцкус

71396. **Электронно-микроскопическое исследование структуры фосфоритов бассейна Кара-тау. Чепелевецкий М. Л., Гиммельфарб Б. М., Куперман М. Е., Красильникова З. В.,** Докл. АН СССР, 1958, 119, № 1, 133—135

Исследования показали, что величина фосфатных зерен для всех 5 образцов фосфоритов (Ф) месторождения Чулак-Тау составляет 0,1—4 μ; включения карбонатов мелкодисперсны. Величина фосфатных оолитов у Ф месторождения Ак-Сай составляет 40—80 μ, а у Ф месторождения Кок-су 80—230 μ; включения карбонатов крупнее, чем в Ф Чулак-Тау. Вследствие малой величины фосфатных зерен обогащение Ф Чулак-Тау методом флотации для получения концентрата с низким содержанием Mg будет значительно труднее, чем обогащение Ф других месторождений. Поэтому флотационное обогащение Ф Чулак-Тау следует сочетать с хим. обогащением, напр. с помощью разб. H_2SO_4. Этот метод позволяет получать концентрат с содержанием MgO 0,3—1,0% независимо от величины фосфатных зерен. Е. Бруцкус

71397. **Фосфонитрид алюминия. Верньо** (Phosphoazoture d'aluminium. Vergnaud Henri), Ind. chim., 1957, 44, № 485, 371—372 (франц.)

Рассмотрены ранее предложенные электротермич. способы фиксации атмосферного N_2 алюминием. Автор считает, что присутствие P (элементарного или в виде фосфата) должно ускорять эту фиксацию и предлагает пропускать N_2 через измельченный сенегальский Al-Ca-фосфат в электрич. печи или в печи типа цементной и получать удобрение, содержащее цитратнорастворимые фосфаты Al и Ca, а также N в виде нитрида или фосфонитрида Al. Последние в почве переходят медленно в нитрат, что особенно важно в условиях влажного климата. Г. Рабинович

71398. **Методы определения фтора в объектах туковой промышленности. Винник М. М.,** Научно-техн. информ. бюл. Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгисидам, 1957 (1958), № 9, 30—44

Разработан метод определения F в P-удобрениях, сырье и отходящих газах. Дистиллят, полученный при отгонке F в виде H_2SiF_6 и поглощении последней р-ром NaCl, титруют в 2 стадии; в 1-й до pH 3,5 по смешанному индикатору (0,1%-ный спирт. р-р метиленовой сини и диметилового желтого в отношении 1 : 1) нейтрализуются свободные HCl и H_2SO_4; во 2-й по фенолфталеину титруется K_2SiF_6; метод позволяет определять до 0,3 *мг/л* F. Для определения более низких конц-ий (до 0,007 *мг/л* F) предложено при титровании солями Th применять индикатор бензол-2-арсоновую к-ту (1-азо)-1,8 диоксинафталин-3,6 дисульфокислоту («арсеназо»). Разработаны методы определения F в присутствии H_3PO_4 и раздельного определения малых кол-в HF, H_2SiF_6 и H_3PO_4 при их совместном присутствии. Е. Бруцкус

71399. **Новый завод удобрений в Шотландии.**— (Scotland's latest fertilizer works.—), Chemistry and Industry, 1958, № 14, 406—412 (англ.) (A new Scottish fertilizer factory.—), Industr. Chemist, 1958, **34**, № 398, 173—179 (англ.)

Приведены схемы и описание з-да Scottish Agricultural Industries, Ltd. в Лите, пущенного в 1957 г., производительностью 1-й очереди 150 000 *т/год* гранулированных конц. полных удобрений. Большая часть сырья доставляется морем, выгружается в порту на систему транспортеров (длиной 440 *м*) з-да в кол-ве 350 *т/час* и подается на склад емк. 56 000 *т*. *S* хранится отдельно от фосфорита, так как содержащийся в последнем F сильно действует на ванадиевый катализатор. В системе Симон — Карвес-Монсанто производительностью 175 *т/сутки* H_2SO_4 жидкая S очищается в фильтр-прессе Келли от золы (до содержания 0,05%) и битума и сжигается в печи с воздухом, осушенным 94%-ной H_2SO_4 и подогретым. Газы (7,5% SO_2) проходят котел-утилизатор, горячий фильтр с кварцем и 4-слойный контактный аппарат. Газы охлаждаются после 1-й ступени в выносном теплообменнике, где подогревают сухой воздух; 2-й ступени — добавлением холодного сухого воздуха; 3-й ступени — над пароперегревателем котла-утилизатора; 4-й ступени — в экономайзере и холодильнике SO_3 (до 180—200°) и поступают затем в абсорбционную башню с керамиковой насадкой, орошаемой 98,5%-ной H_2SO_4. H_3PO_4 конц-ией 30—32% P_2O_5 получается на установке Прэйон производительностью 66 *т/сутки* P_2O_5, состоящей из 2 экстракторов с 4 отделениями каждый, через которые пульпа проходит последовательно, 2 вакуум-испарительных холодильников для регулирования т-ры экстракции (~ 65°), скруббера отходящих газов и вращающегося лоткового вакуум-фильтра Прэйон. Полученная к-та упаривается до конц-ии 31—37% P_2O_5 в однокорпусном вакуум-выпарном аппарате Свенсона с интенсивной циркуляцией к-ты. NH_3-газ получается дистилляцией NH_3-воды. $NH_4H_2PO_4$ и гранулированные удобрения на его основе получаются на установке Дорр-Оливер, состоящей из 4 нейтрализаторов, смесителя с 2 валами, в который добавляются $(NH_4)_2SO_4$, KCl и ретур, прямоточной барабанной сушилки, 2 скрубберов, вентиляторов, грохотов, дробилок и другого оборудования. Строится склад продукции емк. 40 000 *т*. Е. Бруцкус

71400. **Завод удобрений в Лите [Шотландия].**— (Fertiliser works at Leith.—), Engineer, 1958, **205**, № 5333, 530—533 (англ.)

Приведены схемы и описание з-да (см. пред. реф.), а также строительных конструкций. Е. Бруцкус

71401. **Приготовление радиоактивных удобрений, содержащих несколько питательных веществ, с заданной растворимостью фосфата. Вечорек, Каро** (Preparation of radioactive polynutrient fertilizers having specified phosphate solubilities. Wieczorek G. A., Caro J. H.), J. Agric. and Food. Chem., 1958, **6**, № 1, 34—39 (англ.)

На небольшой промышленной установке получены порошковидные и гранулированные удобрения — нитрофосфаты, удобрения состава 6-12-12, 12-12-12 и др., содержащие P^{32}, и различное относительное кол-во P_2O_5 водорастворимой, предназначенные для вегетационных и полевых опытов. Удобрения получали: 1) смешением неорганич. солей; 2) разложением

природных фосфатов H_2SO_4 или HNO_3. Удобрения, полученные 1-м способом, имели высокую степень усвояемости P_2O_5 и заданное содержание водорастворимой P_2O_5. Значительно труднее регулирование степени растворимости и усвояемости в удобрениях, полученных 2-м способом. Библ. 5 назв. Е. Бруцкус

71402 П. Обесфторивание природного фосфата. **Холлингсуэрт** (Defluorination of phosphate rock. Hollingsworth Clinton A.) [Smith — Douglass Co., Inc.]. Пат. США 2778722, 22.01.57

Природный фосфат (ПФ), содержащий 1,8—4% (3%) SiO_2, для ослабления апатитовой решетки обрабатывают в течение 1—5 суток HCl (к-та), взятой в кол-ве 10—30% HCl от суммарного веса ПФ и соляной к-ты. Пульпу сушат при 93—427° (260°), причем улетучивается $> 50\%$ HCl. Сухую массу измельчают до размера $< 1{,}2$ *мм* и прокаливают 20—30 мин. при 1315—1480° в атмосфере H_2O-пара, не допуская плавления массы. Затем массу быстро охлаждают, напр. водой, и получают $Ca_3(PO_4)_2$, содержащий < 1 ч. F на 100 ч. P и $\geqslant 75\%$ P_2O_5 в форме, растворимой в нейтр. р-ре NH_4-цитрата. Содержание F в продукте уменьшается при увеличении кол-ва применяемой HCl (к-та) и повышении т-ры и продолжительности прокаливания. Продукт пригоден в качестве удобрения или кормовой добавки. Е. Бруцкус

71403 П. Получение фосфорного удобрения и кормовой добавки для животных. **Тербетт** (Preparation of phosphate fertilizer and animal feed supplement. Turbett Forrest L.) [Spencer Chemical Co.]. Пат. США 2776198, 1.01.57

$NH_4H_2PO_4$ в смеси с природным фосфатом в весовом соотношении (считая на P_2O_5), равном (1,17 ÷ ÷ 5,1) : 1, нагревают при 200—400° и 1 *ата* и получают продукт, содержащий большее кол-во цитратнорастворимой P_2O_5, чем исходный $NH_4H_2PO_4$. Из выделяющихся при р-ции газов в циклоне при 100—180° улавливается $(NH_4)_2SiF_6$, а затем в скруббере — NH_3 и CO_2. Вместо природного фосфата можно применять фосфаты Al, Fe, Fe + Al, плавленые фосфаты и термофосфаты и получать продукты, содержащие 55—70% P_2O_5 и $\leqslant 0{,}1\%$ F. Пример. 30 *г* кристаллич. $NH_4H_2PO_4$ смешали с 25 *г* флоридского фосфорита с размером частиц 0,05 *мм* и 10 *мл* воды и испарили воду при низкой т-ре. Сухую смесь нагревали в течение 1 часа 39 мин. и получили 45 *г* продукта, содержащего (в %): P_2O_5 общей 59,4, водорастворимой 17,7, цитратнонерастворимой 1,14, N 2,85, F 0,45. 94,2% цитратнонерастворимой P_2O_5, содержавшейся в фосфорите, превратилось в цитратнорастворимую форму. Потери составили 18,2%; 78% F и 65,2% NH_3 из исходных материалов улетучилось в виде газов. Приведены схемы. Е. Бруцкус

71404 П. Способ получения аммонизированных суперфосфатов. **Дейтин** (Process of producing ammoniated superphosphates. Datin Richard C.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2783139, 26.02.57

Для предотвращения ретроградации P_2O_5 при аммонизации суперфосфата природный фосфат разлагают H_2SO_4 (или смесью ее с HNO_3 или H_3PO_4, или смесью HNO_3 с H_3PO_4), взятой в кол-ве 3—20 (5—15) *экв* на 1 моль P_2O_5 в фосфате, добавляя при этом Na-ионы в кол-ве 0,25—10% (1—5%), считая на вес твердых компонентов суперфосфата. Na можно добавлять в виде нитрата, сульфата, хлорида или фторида; последний менее эффективен. Полученный суперфосфат аммонизируют, подавая 1,6—2,9 молей NH_3 на 1 моль P_2O_5; при этом не учитывается кол-во NH_3, необходимое для нейтрализации избытка к-ты, примененной при разложении фосфата. Е. Бруцкус

71405 П. Способ получения кремнефторида аммония, почти не содержащего фосфата, из газов, выделяющихся при производстве суперфосфата. **Глосс, Гросс** (Process for production of substantialy phosphate — free ammonium silicofluoride from den gas. Gloss Gunter H., Gross John H.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2780524, 5.02.57

Газы, выделяющиеся при разложении природного фосфата (ПФ) H_2SO_4 и содержащие SiF_4 и пыль ПФ пропускают через абсорбер или скруббер, орошаемый водой или водн. р-ром $(NH_4)_2SiF_6$, причем поддерживают т-ру р-ра от т-ры замерзания до 40° (5—25°) и pH 3,5—5,5 (4,5); в этих условиях ПФ не растворяется. После отделения твердых частиц ПФ и выделившегося SiO_2 к р-ру, содержащему $(NH_4)_2SiF_6 + NH_4F$, добавляют NH_3 до pH $> 7{,}5$ при т-ре $< 40°$, отделяют SiO_2 и получают р-р NH_4F. Е. Бруцкус

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

71406 П. Люминесцентные материалы (Luminescent materials) [British Thomson — Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 734652, 3.08.55

Люминесцентные составы (ЛС) — ZnS: Cu, Al при УФ-возбуждении имеют желтое или оранжевое свечение. Конц-ия Cu в ЛС от 0,3—1 вес.% и мол. отношение Cu : Al от 1 : 1 до 1 : 30. Шихту готовят, смачивая 20 *г* ZnS водн. р-ром $Cu(NO_3)_2$, содержащим 0,06 *г* Cu и водн. р-ром, содержащим 0,41 *г* $Al_2(SO_4)_3$. Шихту сушат, просеивают и прокаливают 0,5 часа при 1100° в атмосфере H_2S. Охлажденный ЛС представляет желтый порошок с желтой люминесценцией. При увеличении кол-ва $Al_2(SO_4)_3$ до 0,87 *г* получается ЛС с оранжевой люминесценцией. Максимум излучения ЛС при возбуждении УФ-светом 3650A изменяется от 5100 A до 5800 A по мере увеличения конц-ии Cu и Al. При катодном возбуждении у этих ЛС наблюдаются синяя и зеленая полосы свечения, характерные для ZnS : Cu — ЛС. Если мол. отношение Cu : Al = 1 : 1, то ЛС обладают электролюминесценцией. Возможно заменить Al на другие трехвалентные элементы (Ga, Y, In, B и La). Б. Гугель

71407 П. Люминесцентные материалы. **Кодэра Йосихидэ, Йонэмура Митико, Сэкинэ Тадао** [Когё гидзюцуинтё] Японск. пат. 1119, 17.02.56

К люминесцентным материалам (ЛМ), основным компонентом которых являются соли кислородных к-т, добавляют в качестве активатора анионы, отличные по своему характеру от анионов основного компонента ЛМ. Примеры. 1. ЛМ, изготовленный из $CaSiO_3$ с добавлением к нему в качестве активатора Mn, светится лишь под воздействием катодных лучей. Но если к нему до его спекания добавить 0,001—0,1 моля мышьяковистой к-ты на 1 моль SiO_2, то полученный ЛМ будет светиться бледно-оранжевым светом как под действием катодных, так и под действием УФ-лучей. 2. Если к галофосфату Ca добавить в качестве активатора только лишь один Mn, то такой материал не будет светиться, но если к нему добавить еще 0,001—0,1 моля мышьяковистой к-ты на 1 моль фосфорной к-ты и смесь прокалить в течение 30 мин.— 6 час. при 800—1200°, то такой ЛМ при воздействии на него коротковолновых или длинноволновых УФ-лучей будет светиться бледно-оранжевым или бледно-голубым светом в зависимости от кол-ва Mn и вида галогена. В. Зломанов

71408 П. Производство люминесцентных материалов. **Кодэра Йосихидэ, Сэкинэ Тадао**

Ионэмура Митико [Когё гидзюцуинтё]. Японск. пат. 1118, 17.02.56

Смешивают Sb_2O_4 или соединения, служащие исходным материалом при получении Sb_2O_4, с щел.-зем. металлами (Mg), окислами Zn или с соединениями, содержащими эти компоненты. К смеси можно добавить небольшое кол-во Bi, Pb, Ce, Mn. После смешения продукт прокаливают. Пример. 80 *г* $SbCl_3$ растворяют в 160 *мл* 6 н. HCl, полученный р-р добавляют к 2 *л* кипящей дистил. воды, выпавший осадок фильтруют и промывают разб. HCl (к-та) и разб. NH_4OH. Осадок просушивают и добавляют к нему 10 *мл* конц. HNO_3, в течение 1—3 час. выдерживают при 700—900° и получают порошок Sb_2O_4. К порошку Sb_2O_4 добавляют в мол. соотношении 1 : 2,5 очищ. CaO или же соли Ca, являющиеся исходным продуктом для получения CaO. Полученную смесь прокаливают в течение 2 час. при 1100° и получают люминесцентный материал, который под воздействием УФ-лучей (коротковолновых или длинноволновых) и электронного пучка дает свечение с максим. длиной волны 5900 A и шириной полосы 380 A°. В. Зломанов

71409 П. Приготовление галофосфатных люминесцентных составов. Батлер (Preparation of halophosphate phosphors. **Butler Keith H.**) [Sylvania Electric Products Inc.]. Пат. США 2755254, 17.07.56

При прокаливании в окислительной атмосфере, галофосфатной шихты, содержащей Cl, получают люминесцентный материал (ЛМ) с розоватой люминесценцией, а при прокаливании в восстановительной атмосфере — с сероватой. При прокаливании в закрытом тигле получают ЛМ белого цвета, так как в тигле создается атмосфера из паров $SbCl_3$. Однако при этом приходится вводить в шихту большое кол-во Sb и Cl, а образующаяся $SbCl_3$ действует как плавень и приводит к росту кристаллов ЛМ. При введении Sb в виде Sb_2O_4 или в виде антимонатных солей Ca и Mn и при прокаливании шихты в атмосфере чистого N_2 получается ЛМ белого цвета, высокой яркости и с малым размером кристаллов. Состав ЛМ отвечает следующим пропорциям (в *г-атом*): P 3,00; Ca + Mn 4,90—4,95; F + Cl 0,90—1,10; Mn 0,00—0,30; Sb 0,01—0,08; Cl 0,00—1,10. Прокаливание ведут в течение 0,25–2 час. при 1050—1200°, причем т-ра должна быть ниже для ЛМ с высоким содержанием Cl. Вместо N_2 можно применять CO_2, Ar, He, Ne, Kr, Xe, содержание окисляющих или восстанавливающих примесей должно быть <1%. Прокаливание проводят в противотоке газа, чтобы удалять газообразные продукты, выделяющиеся из шихты. Пример. Прокаливают 4 часа галофосфатную шихту состава (в *г-атом*): P 3,00; Ca 4,71; Mn 0,13; Sb 0,13; F 0,81; Cl 0,27 в тигле при 1120°; получают ЛМ с размером частиц 8—9 μ с яркостью 100 единиц. Sb прибавлялась в шихту в виде Sb_2O_3. При замене Sb_2O_3 на Sb_2O_4 и при прокаливании в течение 48 мин. в лодочках размером 2,5 × 5,0 × 7,5 *см*, в противотоке N_2 (зона нагрева длиной 90 *см*) при 1120° получается ЛМ с размером частиц 7,2 μ и яркостью 107 единиц. Б. Гугель

71410 П. Люминесцентные составы и их применение. Кросби, Эдуардс (Luminescent materials and applications thereof. **Crosby Gilmore E., Edwards Thomas W.**) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2758941, 14.08.56

Для увеличения адгезии частиц люминесцентного состава (ЛС) к стеклу при нанесении на экран электроннолучевой трубки методом осаждения из р-ра силиката K, поверхность частиц ЛМ покрывают пленкой гидроксифосфата Ca. Образование пленки происходит при введении р-ра Na_3PO_4 в кол-ве 0,006—0,6% от веса ЛС в водн. взвесь ЛС, содержащую 0,004—0,4% $CaCl_2$ (от веса ЛС), причем лучшие результаты получаются при pH 10,5—11,0. Обработке могут подвергаться как сульфидные, так и силикатные ЛС. Возможно применять любые растворимые в воде соли Ca вместо $CaCl_2$ и любые растворимые в воде фосфаты вместо Na_3PO_4. Пример. 3,63 *кг* ЛС, полученного прокаливанием в течение 2 час. при 1000° шихты из 100 вес. ч. ZnS, 0,01 вес. ч. Ag, 1 вес. ч. $CaCl_2$ и 10 вес. ч. NaCl, размешивают в 3-кратном кол-ве воды, доводят pH суспензии до 10,5—11,0 прибавлением 10%-ного р-ра NaOH и добавляют 8,9 вес. ч. $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, растворенного в небольшом кол-ве воды. При этом осаждается ~ 0,1 вес.% $Ca_3(PO_4)_2$ по отношению к люминофору. Суспензию перемешивают, дают отстояться и сливают жидкость. Люминофор промывают, сушат и просеивают через сито 250 меш. Полученное покрытие по данным рентгеноструктурного анализа пленки состоит из $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$. Если пленку получают при pH <10,5 или >11,0, то частицы ЛС имеют по крайней мере в 3 раза худшую адгезию. Б. Гугель

71411 П. Магнитный люминесцентный порошок для определения внутренних дефектов у магнитных материалов. Макиура Рютаро, Ивасаки Кадзуо [Исикавадзима дзюкогё кабусики кайся]. Японск. пат. 1449, 28.02.56

2 *г* $FeCl_2$ и 5,4 *г* $FeCl_3$ растворяют в 300 *см*³ дистил. воды, не содержащей растворенного O_2. В полученный р-р в виде взвеси вводят 2 *г* органич. люминесцентного в-ва, добавляют 50 *мл* 50%-ного р-ра NaOH и осадок отделяют. После сушки осадка получают стойкий магнитный люминесцентный порошок с частицами неправильной формы размером < 10 μ, состоящей из $Fe_3O_4 \cdot nH_2O$. Вместо $FeCl_2$ можно использовать $CuCl_2$; в качестве люминесцентного в-ва, помимо органич. соединений, могут быть использованы соли кислородных к-т. В. Зломанов

71412 П. Электролюминесцентные материалы. Хант, Мак-Киг (Electroluminescent materials. **Hunt B. E., McKeag A. H.**) [General Electric Co., Ltd]. Англ. пат. 733352, 13.07.55

Электролюминесцирующий ZnS активирован 0,05—5 вес.% Cu и 0,1—10 вес.% Mn. Осажденный ZnS смешивают с ~1/3 по весу ZnO, добавляют MnS, $CuSO_4$ и $ZnCl_2$; шихту прокаливают при 850° в течение 15 час. Охлажденный состав промывают 10%-ным р-ром CH_3COOH для удаления ZnO. Cu и Mn можно вводить в 2 приема, с размолом между прокалками. Не вводя заранее ZnO в шихту, можно в условиях контролируемого окисления ZnS во время прокалки, переводить часть ZnS в ZnO. Содержание Fe, Co и Ni в шихте должно быть < 10^{-4}%. При повышении частоты возбуждающего поля цвет свечения сдвигается в синюю область спектра. Б. Гугель

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

71413. Метод приготовления контактной массы, пригодной для производства органогалогенсиланов. Радосавльевич, Драгоевич, Ячович (Поступак за справлање контактне масе погодне за добијање органохалогенсилана. **Радосављевић Слободан Д., Драгојевић Милосав Д., Јаћовић Михайла С.**), Гласник Хем. друштва, 1956, **21**, № 2, 101—104 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Контактная масса готовится не как обычно, смешением порошка ферросилиция с CuCl, а восстановлением солей Cu^{2+} до солей Cu^{+} в водн. р-ре в присутствии порошка Si. При этом на зернах Si образуется много центров кристаллизации CuCl, что способствует проведению р-ции $Si + 4CuCl = SiCl_4 + 4Cu$ при достаточно низкой т-ре (265°) и образованию в большом

кол-ве новых центров кристаллизации. Синтез протекает легко с повышенным выходом и сокращенной продолжительностью процесса. Метод позволяет в широких пределах изменять размер зерен Si относительно зерен Cu. В. Шацкий

71414 П. Способ непрерывного производства, эластичного гидрогеля, содержащего кремневую кислоту. Цизе (Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung kieselsäurehaltiger elastischer Hydrogele. Ziese Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 956940, 24.01.57

Гидрогель SiO_2 получают через промежуточное образование в отдельном аппарате при 5—10° и pH 2—5 нестабильного золя из охлажденных р-ров растворимого стекла или других SiO_2-содержащих в-в и H_2SO_4, (HCl, HNO_3). Полученный золь мембранными насосами продавливают через множество вертикальных труб из стекла, керамики или термопластичной пластмассы (полистирол, поливиниловые, полиакриловые соединения), имеющих малое поперечное сечение, полированную внутреннюю поверхность и достаточную для твердения золя длину; охлаждение и интенсивное перемешивание препятствуют твердению золя; кол-во насосов равно числу труб, собранных в трубчатый нагреваемый водой теплообменник. Затвердевший золь измельчают и в расположенном на теплообменнике баке при 20—100° отмывают водой или р-ром к-ты от примеси солей. Промытый прозрачный гель транспортером подают в сушилку. При приготовлении катализатора, содержащего кремнекислоту и окислы металлов III—IV групп периодической системы, кремнекислоту осаждают кислым или подкисленным р-ром соответствующей соли или осаждают смесь золей SiO_2 и соответствующего окисла р-ром к-ты. Ю. Голынец

71415 П. Способ получения силикагеля. Мехлинг, Лемниц (Verfahren zur Herstellung von Kieselgel. Mechling Max, Lemnitz Emil) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 12725, 11.02.57

К р-ру H_2SO_4 (полученному прибавлением к 98%-ной H_2SO_4 льда до уд. в. 1,143) прибавляют при интенсивном перемешивании р-р Na_2SiO_3 до pH 3,9. После отстаивания в течение 24 час. при 12° выпадает гель. Гель измельчают пропусканием через проволочное сито 40 меш, многократно промывают, сушат при 80—90°. Получают материал с характеристиками: кажущийся уд. в. 1,13—1,26, истинный уд. в. 2,06—2,18, насыпной вес 700—750 *г/л*, пористость 42—43% общего объема (50% пор имеют величину 10—50 A), внутреннюю поверхность 650—700 $м^2/г$ в-ва. Г. Голынец

71416 П. Способ получения силикагеля для адсорбционного разделения синтетических и природных смесей углеводородов. Херольд (Verfahren zur Herstellung eines für die adsorptive Zerlegung von synthetischen und mineralischen Kohlenwasserstoff-Gemischen geeigneten Silicagels. Herold Hans). Пат. ГДР 12614, 2.02.57

Способ отличается тем, что качество растворимого стекла, вводимого в р-р H_2SO_4, так мало отличается от стехиометрического, что застудневание золя продолжается по крайней мере 3 дня. Пример. В 10 *л* р-ра H_2SO_4 плотностью 1,070 при 15°, интенсивном перемешивании со скоростью 4 *л/час* приливают по каплям р-р растворимого стекла плотностью 1,185, содержащего 0,896 *г* Na_2O на 1 ч. SiO_2. После застудневания гель измельчают, промывают в течение 3 дней непрерывным током дистил. воды (до отсутствия Na_2SO_4 в промывной воде), сушат 40 час. при 100°, измельчают и сушат при 180—200°. Ю. Голынец

71417 П. Способ получения окисных катализаторов. Хейнцель (Verfahren zur Herstellung von oxydischen Katalysatoren. Heinzel Albert) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 957475, 7.02.57

Окисные катализаторы получают плавлением в токе O_2 соответствующих металлов (I) при ограничении реакционного объема мелкозернистыми и (или) пылевидными окислами I, полученными измельчением природных окислов или катализатора. Теплоту р-ции окисления I используют для плавления измельченных окислов без изменения кол-ва O_2 или активатора. Пример. 150 *кг* аммиачного пылевидного катализатора загружают в камеру таким образом, что на стенках образуется слой катализатора толщиной 10 *см*. Камеру закрывают огнеупорной крышкой. Через люк в крышке загружают куски железа, зажигают его в токе O_2 при давл. 130 *мм* водн. ст. В результате р-ции, сопровождающейся плавлением, получают окисел, имеющий состав магнетита. Ю. Голынец

71418 П. Изготовление катализаторов из сплава алюминия, никеля и железа. Фукамати Томидзо. [Кабусики кайся Каваками кэнкюсё]. Японск. пат. 2166, 26.03.56

Размельчают сплав, состоящий из 20—50% Ni, 1—7% Fe и остальное Al, и обычным методом обрабатывают порошок щелочью. Присутствие Fe в таком кол-ве облегчает размол сплава и повышает каталитич. способность катализатора. Пример. Берут смесь, состоящую из 31,8% Ni, 4,4% Fe и остальное Al. Все это сплавляют, размельчают и обрабатывают 25%-ным р-ром NaOH (2,5 ч. NaOH на 1 ч. сплава). Соотношение отдельных компонентов катализатора после обработки порошка щелочью следующее: Al : Ni : Fe = 5,4 : 83,1 : 11,5. Полученный порошок используют в качестве катализатора при произ-ве тетрагидрофурфурилового спирта из расчета 5 вес.% сплава, не прошедшего обработку NaOH на 100 вес.% исходного сырья, продолжительность р-ции 2 часа, т-ра 120°. Выход готового продукта 95,4% от теоретического. При произ-ве тетрагидрофурфурилового спирта в аналогичных условиях с использованием ныне существующих катализаторов из сплава Al с Ni (Al : Ni = 1 : 1) выход готовой продукции составляет 76,3% от теоретического. В. Зломанов

71419 П. Производство активированного угля. Иригава Токимицу. Японск. пат. 7031, 27.10.54

5625 *кг* кунуги (род дуба *Quercus serrata*) загружают в камеру печи для обжига угля высотой 106 *см* и диам. 273 *см* и поджигают. Спустя 5 час., когда в камере установится постоянная т-ра (275°), при которой протекает экзотермич. разложение древесины, регулируют подачу воздуха с помощью заслонок с различным числом и сечением отверстий. М. Гусев

71420 П. Способ получения катализатора для селективной гидрогенизации. Цунотани Цутому [Дзайдан ходзин ногути кэнкюсё]. Японск. пат. 4511; 14.06.56

Р-р 25 ч. $Ni(NO_3)_2$ и 0,5 ч. $Cu(NO_3)_2$ в 200 ч. воды обработали р-ром 1,1 ч. $(NH_4)_2CrO_4$ в 10 ч. воды, смешали с р-ром 11 ч. Na_2CO_3 в 100 ч. воды и 5 ч. кизельгура при нагревании, осадок отфильтровали, высушили при 110—115°, восстановили в течение 2 час. водородом при 400—420° и получили катализатор. При гидрогенизации с этим катализатором, содержащим 1,25 *г* Ni, 50 *г* $OHCCH = CHCO_2C_2H_5$ под давлением H_2 60 *ат* в течение 30—45 мин. при 55° получили $OHC(CH_2)_2CO_2C_2H_5$ с колич. выходом. Г. Рабинович

71421 П. Способ регенерации металлов платиновой группы, улетучивающихся с поверхности катализаторов (Verfahren zur Wiedergewinnung der aus Katalysatoren sich verflüchtigenden Platinmetalle) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G. (Gampel)]. Швейц. пат. 311191, 31.01.56

При окислении NH_3 в окислы N, синтезе HCN из

NH_3 и CH_4 и других, проводимых в присутствии Pt, Pt + Rh-катализаторов, улетучивающиеся Pt, Rh улавливают при 200—800° металлич. Ag или сплавом Ag с Au, Pt, Cu, нанесенным тонким слоем на керамику. При высокой т-ре газов применяют чередующиеся слои Au и Ag. По крайней мере в 1 слое Ag помещен теплообменник, повышающий или понижающий т-ру газа, для улавливания улетучивающихся при высокой т-ре Ag и Au слоем Ag при более низкой т-ре. Из полученного сплава выделяют Pt, Rh, Au. Ю. Голынец

71422 П. **Метод регенерации катализаторов гидроформинга. Мак-Ларен, Шриккер** (Method of regenerating hydroforming catalysts. MacLaren Donald D., Schricker Otto Ir) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2758063, 7.08.56

В процессе гидроформинга при 425—525°; 3,5—17,5 *ат* в присутствии псевдоожиженного слоя катализатора (I), содержащего (вес.%) 0,1—1 Pt и 0,25—3HF на Al_2O_3, I покрывается углеродистыми отложениями. Такой I выводят из реактора и регенерируют в условиях гидроформинга газом, содержащим > 90% H_2 и <1% (лучше 0,5%) углеводородов (C_4) и высших углеводородов. Этот газ получают из рециркулирующего газа гидроформинга поглощением (напр., маслом) углеводородов и при 537,8—760° вводят в регенератор. Регенерированный I при 537,8—648,8° подают в реактор. В регенераторе находится в 1—10 раз больше I, чем в реакторе. Пример. 600 *г* Al_2O_3, 80% частиц которой имеет диам. < 0,25 *мм*, прокаливают 16 час. при 121,1°, пастируют при комнатной т-ре р-ром 6 *г* 48%-ной HF в 0,5 *л* воды, перемешивают 15—30 мин., выдерживают 16 час., сушат 16 час. при 121,1°, размалывают, пропитывают пасту р-ром 75 *г* 10%-ной H_2PtCl_6 в 0,5 *л* воды, перемешивают 15 мин., обрабатывают 1,5 час. H_2S (газ), выдерживают 4 часа, загружают в холодную печь, в течение 16 час. повышают т-ру печи до 121,1°, охлаждают, размалывают, таблетируют в цилиндры диаметром и высотой 4,76 *мм*, прокаливают 2 часа при 510°, восстанавливают водородом при повышении т-ры в течение 8 час. до 426,7° и 8 час. от 427 до 428,2° и скорости подачи H_2 100 *л/л час.*

Ю. Голынец

См. также: Приготовление активного силикагеля 71963. Регенерация псевдоожиженного катализатора гидроформинга 72027. Приготовление катализатора для синтеза углеводородов из CO и H_2 72037

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

71423. **Вклад Австрии в развитие электрохимической промышленности. Байер** (Der Beitrag Österreichs zur Entwicklung der elektrochemischen Industrie. Bayer F.), Elektrotechnik und Maschinenbau, 1958, 75, № 9, 269—278 (нем.)

Обзорная статья. М. Мельникова

71424. **От аккумуляторов Планте к плакированным аккумуляторам «Ультра». Юмото**, Юаса дзихо, 1957, № 29, 1—7 (японск.)

Плакированные аккумуляторы «Ультра» — это свинцовые аккумуляторы, пластины которых изготовлены из стеклоткани или из тонких стеклянных трубок; сепараторы аккумуляторов, изготовленные из эбонита, вулканизированного каучука или пластмассы, имеют микроскопич. поры. Указано, что эти аккумуляторы имеют лучшие характеристики (механич. свойства, емкость) чем обычные Pb-аккумуляторы. М. Гусев

71425. **Плакированные аккумуляторы «Ультра».**—, Юаса дзихо, 1957, № 29, 31—35 (японск.)

Описана конструкция аккумуляторов и приведены их характеристики. М. Гусев

71426. **Плакированные аккумуляторы «Ультра».**—, Юаса дзихо, 1957, № 29, 8—16 (японск.)

Описана технология изготовления пластин аккумуляторов и формования их. М. Гусев

71427. **Плакированные аккумуляторы. Накамура**, Юаса дзихо, 1957, № 29, 41—44 (японск.)

Описаны свойства аккумуляторов «Ультра» с полужидким электролитом. М. Гусев

71428. **Стационарные плакированные аккумуляторы «Ультра».**—, Юаса дзихо, 1957, № 29, 25—30 (японск.)

71429. **Применение плакированных аккумуляторов «Ультра» для рудничных ламп.** Юаса дзихо, 1957, № 29, 22—24 (японск.)

71430. **Применение плакированных аккумуляторов «Ультра» на промышленном транспорте.**— Юаса дзихо, 1957, № 29, 17—21 (японск.)

71431. **Применение плакированных аккумуляторов «Ультра» на паровозах. Сирадо**, Юаса дзихо, 1957, № 29, 45—53 (японск.)

71432. **Испытание порошковых хлорсеребряных электродов. Томасси, Хоувальт** (Badania elektrod chlorosrebrnych methodą elektrod proszkowych. Tomassi Witold, Houwalt Andrzej), Przem. chem., 1958, 37, № 2, 77—83 (польск.)

Испытуемые порошковые электроды (ПЭ), содержащие металлич. Ag и AgCl, отличались друг от друга размерами зерен Ag и разными способами получения. В некоторых случаях порошок Ag заменялся Ag-проволокой, которая одновременно выполняла роль выводящего электрода. ПЭ с Ag-проволокой и крупнозернистым Ag в р-рах KCl (0,5 и 0,01 н.) имели более высокие потенциалы, чем электроды, содержащие мелкозернистое Ag. В HCl (0,01 н.) и в 1 н. р-ре K_2SO_4 наблюдалось обратное явление. Указаны условия стандартизации электродов. Из резюме авторов

71433. **Результаты испытания электролитических конденсаторов с танталовыми электродами. Тори**и Дэнкай тикудэнки хёрон Electrol. Condens. Rev., 1957, 11, № 2, 24—35 (японск.)

Установлено, что конденсаторы, изготовленные в Японии, несколько уступают по качеству конденсаторам, изготовленным в США и в Англии.

Из резюме автора

71434. **Об электролизе разбавленного раствора хлористого натрия. Электролиз с ртутным катодом и с диафрагмой. Кумэ, Окада** (On the electrolysis of dilute solution of sodium chloride. Electrolysis by diaphragm-amalgam type process. Kume Taizo, Okada Masaru), Rec. Oceanogr. Works Japan, 1955, 2, № 3, 40—44 (англ.)

71435. **Получение металлического натрия из амальгамы натрия. 11. Окисление анода и смачиваемость его амальгамой. Окада, Ватанабэ. 12. Растворение металлического натрия в ванне. Окада, Ватанабэ, Омотэ. 13. Электролизер для получения металлического натрия, рассчитанный на силу тока выше 500 *а*. Окада, Ватанабэ, Сираками, Токуда, Омотэ**, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., Кёто дайгаку когаку кэнкюдзё ихо, 1956, 10, 56, 57, 57—58 (японск.)

11. В продолжение предыдущей работы (см. РЖХим, 1958, 8668) исследовалась возможность применения Fe, Ni и стали (0,8—0,9% C) в качестве анодов при разложении амальгамы. Установлено, что при повышении т-ры смачиваемость анодов амальгамой уменьшается, особенно Fe-анодов. Смачиваемость анодов уменьшается также при понижении конц-ии амальгамы и увеличении Д. Установлено, что применение Fe

и стали 18—8 в качестве анодов невыгодно; рекомендуется применение Ni-анодов.

12. Установлено, что при т-ре 230—290° между колвом Na, растворенного в NaOH, и т-рой существует прямая линейная зависимость. Исследованы факторы, влияющие на ВТ Na (т-ра, р-рение Hg в Na и т. д.).

13. Описана конструкция электролизера на 500 *а*, имеющего внутренний обогрев. М. Гусев

71436. Электролитические процессы и их расчеты. Судзуки, Дэнки кэйсан, 1957, **25,** № 12, 2177—2183 (японск.)

Описано применение законов Фарадея и Кирхгофа при электролизе воды. Приведены рекомендации по выбору необходимых источников постоянного тока. М. Гусев

71437. Гальванотехническая промышленность в Германии. Шнелленкамп (Die galvanotechnische Industrie in Deutschland aus dem Blickfeld der Wirtschaft. Schnellenkamp Max), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1958, **49,** № 4, 124—130 (нем.)

Обзор развития гальванотехники в ФРГ с 1950 по 1957 гг. В. Кащеев

71438. Факторы, определяющие структуру гальванических осадков. Ленхард (Einflüsse auf die Struktur galvanischer Niederschläge. Lenhard Paul), Metallwaren-Ind. und Galvanotechnik, 1957, **48,** № 12, 528—535 (нем.)

Оценивается роль различных факторов, определяющих структуру гальванич. осадков D_k, состав электролита, т-ра, режим работы (реверсирование тока), дополнительная механич. и термич. обработка, наличие в электролите коллоидов и других органич. в-в (как в виде загрязнений, так и в виде спец. добавок). Дан ряд практич. указаний относительно получения качеств. гальванич. осадков. Л. Уваров

71439. Понятие поверхности в гальванотехнике. Части II, III (Der Begriff der Fläche in der Galvanotechnik. Teil. II, III. Nohse Walter), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1957, **48,** № 10, 431—433, 434; № 12, 521—527 (нем.)

II. Предлагается определять истинную поверхность изделия с помощью толщины осадка на различных участках. Б. Темкина

III. Обсуждаются способы определения истинной поверхности деталей в гальванотехнике путем измерения наименьшей толщины покрытия на основных участках поверхности, необходимой для нахождения средней величины поверхности. Часть I см. РЖХим, 1958, 58018. З. Соловьева

71440. Полирование на кожаном круге с применением жидких составов. 2. Келнер (Production buffing with liquid compositions. 2. Kellner H. L.), Prod. Finish., 1958, **11,** № 1, 74—77 (англ.)

Описано определение оптимальных условий полирования гальванич. покрытий на кожаном круге с жидкими составами. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 59408. К. Беляева

71441. Три- и перхлорэтилен.— (Tri et perchloréthylène.—), Galvano, 1958, **27,** № 255, 21—24; № 256, 35—38 (франц.)

Описаны физ. и хим. свойства три- и перхлорэтилена и области его применения в пром-сти, в частности для обезжиривания деталей. М. Мельникова

71442. Химическая обработка металлов.— (Kemisk metallbearbetning.—), Tekn. tidskr., 1957, **87,** № 36, 839—842 (шведск.)

Описаны методы предварительной обработки и травления Al и его сплавов в щелочах и к-тах. М. Мельникова

71443. Блестящее анодирование с применением видоизмененного процесса химического полирования Эрфтверк. Пик, Брейс (Bright anodising by the modified erftwerk process. Peek R., Brace A. W.), Electroplat. and Metal Finish., 1958, **11,** № 3, 71—76, 78 (англ.)

Исследовано влияние добавок замедлителей (декстрин, гуммиарабик и др.) и солей Pb к электролиту типа Эрфтверк на качество хим. полировки Al и его сплавов с Mg. Установлено, что добавка декстрина расширяет область оптимальных составов электролита, содержащего в качестве основных компонентов NH_4HF_2 и HNO_3, причем при содержании декстрина до 1% скорость растворения Al уменьшается на 50—75%; дальнейшее увеличение конц-ии декстрина до 5% не оказывает почти никакого влияния. Влияние содержания Pb (0,003—1%) изучалось на примере электролита состава (в вес.%): NH_4HF_2 13, HNO_3 14, декстрин 1; т-ра 54 ± 2°, время обработки 20 сек. Отражательная способность хим. полирования Al резко возрастает с увеличением содержания Pb до 0,02 вес.% и уменьшается при конц-ии Pb 0,25%. Для чистейшего Al при конц-ии Pb 1% получаются хорошие результаты, но для Al чистотой 99,8% качество полировки сильно ухудшается при конц-ии Pb 0,5%. Изучалось также влияние т-ры на скорость растворения Al и его сплавов при хим. полировании и состава сплавов на качество полированной поверхности. Для промышленных условий рекомендуется электролит состава (вес.%): NH_4HF_2 13, HNO_3 13, декстрин 1—1,5; т-ра 54 ± 2°; время обработки 15—30 сек. Хорошие результаты получаются для чистейшего Al и сплавов на его основе и удовлетворительные — для Al чистотой 99,8%. Для изготовления ванн применяется политен. П. Щиголев

71444. Анодирование алюминия и его сплавов. Креспо — Бенейто (Oxidacion anodica del aluminio y sus aleaciones. Crespo Beneyto Rafael), Ingenieria naval, 1958, **26,** № 272, 70—77 (исп.)

Обзорная статья. Рассмотрены вопросы наполнения и окрашивания анодных пленок, методы контроля р-ров и качества покрытий. М. Мельникова

71445. Анодное сульфидирование черных металлов. Филимонович К. М., Филимонович Т. К., Укр. хим. ж., 1958, **24,** № 2, 259—265

Для анодного сульфидирования деталей из черных металлов применяют р-р $Na_2S_2O_3$ (200 *г/л*) при т-ре 85—86°, D_a = 2—2,5 *а/дм*^{2} в течение 15—20 мин. Рентгеноструктурным исследованием установлено, что сульфидная пленка состоит из внутреннего, плотно сцепленного с металлом слоя (фаза FeS) и внешнего, легко стирающегося слоя (фаза FeS_2). Высказано предположение о механизме процесса анодного сульфидирования. М. Мельникова

71446. Предложения по усовершенствованию процесса электролитического рафинирования меди. Цзэн Юе-цинь, Юсэ цзиньшу, 1957, № 7, 56—57 (кит.)

Указывается на получение при электрорафинировании Cu чрезмерно большого кол-ва $CuSO_4$ и потерь с ним Ni. Даются рекомендации по усовершенствованию способа очистки Cu-электролита. В. Т.

71447. О применении поверхностноактивных веществ при электроосаждении цинка. Левин А. И. Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. металлургия, 1958, № 1, 82—85

Показано, что поверхностноактивные в-ва оказывают существенное влияние на электроосаждение Zn при вполне определенном соотношении между электродным потенциалом и точкой нулевого заряда Zn (—0,63 *в*). Оптимальный состав комбинированной добавки (в *мг/л*): клей 10; β-нафтол 20; Sb 0,02. Действие $K(SbO)C_4H_4O_6$ объясняется образованием в цинковом электролите колл. взвеси из $Sb(OH)_3$, адсорбирующейся на Zn. Влияние клея объясняется наличием положительного заряда у его желатинового ядра; β-нафтол дает сложный комплекс с Co^{2+} и уводит эту вред-

ную примесь из зоны р-ции. Комбинированная добавка заметно улучшает качество осадка и повышает ВТ$_k$Zn на 1,5—2,0%. А. Левин

71448. **О влиянии комбинированной добавки клея, β-нафтола и сурьмы на электроосаждение цинка. Левин А. И., Помосов А. В., Крымакова Е. Е., Фаличева В. И.,** Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 4, 581—589

Показано, что комбинированная добавка клея, β-нафтола и сурьмы превосходит по эффективности один лишь клей, вводимый в сернокислые ванны цинкования. Установлено, что благоприятное действие β-нафтола сводится к образованию комплексных соединений с катионами Со и выводу последних из зоны р-ции. Клей является основным действующим капиллярно-активным компонентом добавки, способствующим улучшению качества осадка и нейтрализующим вредное влияние Со за счет адсорбции преимущественно на анодных участках образующихся микроэлементов. Кроме того, в присутствии клея заметно увеличивается диспергируемость колл. системы Sb-клей, что обеспечивает образование на поверхности металла особенно тонкой пленки, способствующей получению более мелкокристаллич., плотных и гладких осадков Zn. Благоприятное влияние Sb на улучшение структуры катодного осадка обусловлено также адсорбцией колл. частиц $Sb(OH)_3$ на катоде. Установлено, что адсорбционные процессы зависят как от заряда металла, так и от характера поверхностноактивных в-в, колл. взвесей, образующихся в процессе электролиза в кислом цинковом электролите. Деполяризующее действие не связанных в гидроокись или основную соль катионов Sb объяснено их влиянием на облегчение кристаллизации Zn при совместном выделении обоих металлов. Л. Хилькевич

71449. **Блестящее никелирование. Берторелль, Беллобоно, Бордоналли** (Le nickelage brillant. Bertorelle Eugène, Bellobono Ignace, Bordonali Corrado), Galvano, 1957, 26, № 250, 29—32, № 251, 27—28, 33 (франц.)

Приведен обзор теории механизма блестящего никелирования; установлено образование на катодной поверхности более или менее сплошной пленки из адсорбированного блескообразователя и Ni^{2+}. В результате нарушения ориентации кристаллов Ni, образующихся в процессе электроосаждения, создаются условия для образования микрослоя. Образование микроструктуры вызывается осаждением кристаллич. зародышей, величина которых меньше длины световой волны, в результате чего слой Ni является зеркально отражающим. Я. С. Лапин

Обзор влияния различных добавок при никелировании из сульфат-хлоридной ванны. Библ. 28 назв. М. Мельникова

71450. **Электролитическое никелирование. Куаттроне** (La nichelatura elettrolitica. Quattrone C.), Galvanotecnica, 1957, 8, № 11, 284—291 (итал.)

Обзорная статья. Описаны свойства и применение Ni-покрытий, составы и способы приготовления электролитов, технология никелирования. Я. Лапин

71451. **Металлические покрытия, нанесенные химическим методом. Химическое восстановление кобальта из водных растворов его солей. Босдорф** (Metallüberzüge auf chemischem Wege. Unter besonderer Berücksichtigung der chemischen Reduktion von Kobalt aus wäßrigen Kobaltsalzlösungen. Bosdorf L.), Metallwaren-Ind. und Galvanotech., 1958, 49, № 3, 82—92 (нем.)

Процесс хим. восстановления Со сходен с процессом хим. восстановления Ni, однако скорость осаждения Со из щел. р-ров больше, чем из кислых (для Ni — наоборот). Осадки Со матовые, имеют хорошее сцепление с основой, устойчивы против действия щелочей, однако в к-тах растворяются и чернеют. Наибольшая скорость осаждения Со (25 μ/час) достигнута в р-ре состава (в *г/л*): $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 47, сегнетова соль 268, гипофосфит натрия 27, рН 8—10, т-ра 90—100°. Хорошие результаты дает также р-р состава (в *г/л*): $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 41,5, сегнетова соль 139, гипофосфит натрия 139, NH_4Cl 69, рН 8—10, т-ра 90—100°. Скорость осаждения Со 7,9 μ за 30 мин. Для поддержания величины рН во время р-ции рекомендуется непрерывное добавление NH_4OH. Примеси посторонних в-в (особенно Cd, Cu, Zn, Mg, Al) оказывают вредное влияние на процесс. Исследовалось изменение скорости осаждения Со в зависимости от отношения величины объема р-ра к поверхности образца (I) для р-ра состава (в *г/л*): $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 50, сегнетова соль 600, NH_4Cl 100, гипофосфит натрия 35, рН 8—9, т-ра 90—100°. Установлено, что скорость осаждения Со тем больше, чем больше (I). Наилучшие результаты (14,4 μ/час) получены для I = 20 : 1. Наибольшая скорость осаждения (3,4 μ/час) получена в присутствии Cl-иона в р-ре состава (в *г/л*): $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 30, гликолят натрия 50, гипофосфит натрия 10, рН 4,5—5. Наименьшая скорость осаждения Со (0,49 μ/час) в присутствии иона SO_4. При совместном осаждении Ni и Со из р-ра состава (в *г/л*): $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 30, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 30, гликолят натрия 100, гипофосфит натрия 20, рН 4,5—5, были получены блестящие осадки. Скорость осаждения 19,2 μ/час. В. Кащеев

71452. **Исследование износостойкости гальванического железа и его сплавов. Ревякин В. П.** Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1958, № 1, 132—139

Для исследования степени наводораживания гальванич. железа предложен метод гальванич. потенциалов, позволяющий устанавливать кристаллич. строение осадков. Составлена теоретич. диаграмма потенциалов системы сплавов железа с водородом. Установлено, что с увеличением содержания водорода износостойкость железа увеличивается. М. Мельникова

71453. **Анализ дефектов металлических покрытий на детали фотоаппаратов. Комэяма Таканори,** Хиноицу, канри, Statist. Quality Control, 1957, 8, № 11, 806—809 (японск.)

Описаны дефекты (трещины, отслаивания) трехслойного Cu — Ni — Cr-покрытия, обусловленные недостатками технологич. процесса. Рассмотрены вопросы организации произ-ва. М. Гусев

71454. **Испытание гальванических покрытий. Часть I. Хубер** (Die Prüfung galvanischer Überzüge. I. Teil. Huber W.), Techn. Rundschau, 1958, 50, № 18, 15 (нем.)

Описаны различные методы определения толщины гальванич. покрытий. М. Мельникова

71455. **Использование зеркального прибора для определения внутренних напряжений в электролитических покрытиях. Поперека М. Я.,** Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 3, 366

Приведена схема прибора. См. также РЖХим, 1958, 3964. М. Мельникова

71456. **Применение ультразвука при нанесении гальванических покрытий. Рич** (Improvement in electroplating due to ultrasonics. Rich Stanley R.), Plating, 1955, 42, № 11, 1407—1411 (англ.)

71457. **Система вентиляции гальванических ванн. Хартиг** (Die Absaugung. Hartig J.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 9, 409—414 (нем.)

71458. **Некоторые производственные вопросы на предприятиях по нанесению гальванических покрытий (1, 2, 3). Мураками,** Киндзоку хёмэн гидзюцу гэндзе панфурэтто, 1957, № 42, 24—26; № 43, 24—27; № 44, 20—23 (японск.)

1. Рассматриваются вопросы экономии рабочей силы

и автоматизации произ-ва (подготовки изделий и нанесение гальванич. покрытий).

2. Описаны методы контроля и корректировки электролитов и контроль качества покрытий (пористости и коррозионной стойкости). Рассмотрены миним. толщины гальванич. покрытий в зависимости от условий их службы.

3. Описаны методы определения примесей в электролитах и их удаление, очистка и нейтр-ция СВ. Описаны также методы блестящего цинкования и никелирования. М. Гусев

71459. Сжатый воздух и его применение при отделке металлов. Робертсон (Compressed air and its application in metal finishing. Robertson James), Electroplat. and Metal Finish., 1957, 10, № 12, 397—399, 401—402 (англ.)

Описано применение сжатого воздуха в гальванотехнике для нанесения покрытий из тугоплавких металлов и эмалей; приведены характеристики барботеров. В. Казаков

71460. Нагревание электролитическим способом. 5. Мин Хисао, Сато Тосикадзу, Кикай-но кэнкю, Sci. Mach., 1957, 9, № 12, 1411—1414 (японск.) Сообщение 4 см. РЖХим, 1958, 61611. М. Мельникова

71461. Изучение процесса выпаривания в зависимости от состава электролита при получении магния. Экажи, Хосода, Сакаи, Сэйсан кэнкю, 1956, 8, № 9, 20 (японск.)

Установлено, что скорость выпаривания резко падает с увеличением содержания $MgCl_2$ в электролите. М. Гусев

71462. Государственные стандарты. Бут (Goverment specifications. Booth Sherman F.), Plating, 1956, 43, № 4, 490—493 (англ.)

71463 К. Справочник гальванотехника. Гончаренко К. С. (Galvanotehniku käsiraamat. Gontšarenko K. S. Tallinn, ERK, 1957, 210 lk., ill., 5 р. 80 к.) (эст.)

71464 К. Нанесение гальванических покрытий в неподвижных и вращающихся колокольных ваннах. Козмер (Galvanizálaś, állóés harangtürdöben. Kozmér Laszlo. Budapest, Müszaki Kiado, 1955, 87 l, 55 Ft) (венг.)

71465 П. Изготовление графитового электрода для сухого элемента. Исида Рёкити [Нихон рэй о бакку кандэнти кабусики кайся]. Японск. пат. 1270, 24.02.56

Для увеличения поверхности графитовый электрод обрабатывали точильным камнем. М. Гусев

71466 П. Приспособление для определения удельного веса электролита аккумулятора. Комацу Сигэёси. Японск. пат. 4141, 17.06.55

Одна из стенок аккумулятора изготовлена из прозрачного материала. Определение уд. веса электролита производится по шкале ареометра, находящегося в пространстве, образованном этой прозрачной стенкой и электродными пластинами аккумулятора. М. Гусев

71467 П. Метод изготовления электродов (для электролитических процессов). Есисаки Кадзуо, Фукацу Коити [Дзайдан Ходзин Ногути Кэнкюсё]. Японск. пат. 8174, 11.12.54

На Fe-пластинку наносят электролитич. слой окислов Fe в р-ре состава (в *г/л*): $FeCl_3$ 60; $FeCl_2$ 30; клей 20; CH_3COOH 10; т-ра 30° $D_к = 5$ *а/дм²*. Этот электрод используют при электролизе H_2O в качестве катода (при этом напряжение на ванне снижается на 0,18 *в*) и при разложении амальгамы, что дает ускорение процесса в 3,5 раза (по сравнению с разлагателем, где применяется графитовый катод). М. Гусев

71468 П. Электролизер для получения хлора и щелочи с ртутным катодом. Судзуки Масутаро, Аки Ясуморимаса. Японск. пат. 1869, 16.03.56

Патентуется трехэтажная ванна. Катод-железные пластинки с канавками для Hg; анод-графитовые пластины. По мере износа анодов межэлектродное расстояние регулируется с помощью штуцера с нарезкой. М. Гусев

71469 П. Электролизер с ртутным катодом. Кудо Хиронори [Дзайдан ходзин Ногути кэнкюсё]. Японск. пат. 1666, 8.03.56

Патентуется вертикальный электролизер. Катоды — Hg, движущаяся сверху вниз тонкой пленкой по движущейся вертикальной бесконечной металлич. ленте. Электролит — конц. р-р NaCl. Амальгама конц-ией 0,4% из электролизера удаляется в разлагатель амальгамы. М. Гусев

71470 П. Регулировка расстояния между электродами для получения хлора в электролизе. Муродзуми Масахико. Японск. пат. 3760, 23.05.56

Патентуется установка для ручного или автоматич. регулирования расстояния между электродами электролизера. М. Гусев

71471 П. Станок для анодно-механической шлифовки металлов. Комсток (Electrolytic grinding apparatus. Comstock George E. III) [Norton Co.]. Пат. США 2778794, 22.01.57

Конструктивно станок аналогичен анодно-механич. станку согласно патенту США 2746917 (РЖХим, 1958, 54622) и отличается от него электрич. схемой, предусматривающей наличие дросселей насыщения, подмагничиваемых постоянным током, и катушек с индуктивным сопротивлением, обеспечивающих первоначальный толчок тока и устойчивое его поддержание. Н. Короленко

71472 П. Процесс и аппарат для защиты анодов обратным током при электрохимическом травлении. Богуский (Process and apparatus for reverse current protection of anodes in electropickling. Boguski Leo H.) [Republic Steel Corp.]. Пат. США 2760923, 28.08.56

Патентуется устройство для перемещения деталей вместе с анодами через ряд последовательно расположенных ванн для подготовительных операций и нанесения гальванич. покрытия, отличающееся тем, что в момент нахождения изделия в ванне для травления направление тока меняется (изделие служит анодом, а анод — катодом), вследствие чего уменьшается коррозия анодов в к-те и происходит растворение металла, осадившегося в предыдущем цикле на неизолированных частях подвески. Приведен пример цинкования данным способом внутренней поверхности стальных соединительных муфт с винтовой резьбой. Л. Уваров

71473 П. Ванна для гальванического осаждения блестящих покрытий из серебра, золота и их сплавов. Фишер (Bad für das galvanische Abscheiden glänzender Überzüge von Silber, Gold und Legierungen dieser Metalle. Fischer Johannes) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 1008079, 24.10.57

Цианистая ванна для осаждения блестящих покрытий из Ag, Au и их сплавов отличается тем, что содержит добавку (0,1—1,5 *г/л*) продукта конденсации акролеина (1 моль) или его α-замещ. продукта с алкилксантатом щел. металла (1—1,5 моль). Наряду с этим в ванну добавляется полигликолевый эфир жирной к-ты с длиной цепочки 4—15 атомов C в кол-ве 0,2—0,8 *г/л*, а также поверхностноактивные в-ва анионного типа, в частности, сульфированные масла, в кол-ве 0,5—2,0 *г/л*. З. Соловьева

71474 П. **Электроосаждение из медного электролита, содержащего добавку соли дитиокарбаминовой кислоты. Тернер** (Electrodeposition from copper electrolytes containing dithiocarbamate addition agents. Turner Dennis R.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2773022, 4.12.56

Электроосаждение блестящих или полублестящих осадков Cu из кислых или цианистых электролитов достигается введением добавки металлдитиокарбамата, имеющего ф-лу: $R_1R_2N—CS—S—M—S—CS—NR_3R_4$, где M — металл из группы Cd, Co, Ni, Zn, а R_1, R_2, R_3 и R_4 — алкилрадикалы (одинаковые или различные) из одновалентных углеводородных радикалов, содержащих 1—6 атомов C. Конц-ия добавки, напр. Zn-диметилдитиокарбамата, меняется от 0,0037 до 3,7—8 *г/л* в зависимости от растворимости, которая определяется т-рой, оптимальная конц-ия 0,008—0,8 *г/л*.

З. Соловьева

71475 П. **Извлечение кобальта из электролита для никелирования. Мураяма, Симатани, Иноо** [Сумитамо киндзоку кодзан кабусики кайся]. Японск. пат. 4904, 23.06.56

Патентуется метод извлечения Co из электролита для никелирования путем электролиза с нерастворимыми анодами. Конц-ия Co в р-ре 1—10%. В процессе электролиза Co переходит в $Co(OH)_2$ и выпадает в осадок. Примеры. Состав электролита (в объемн. ч.): Ni 40, Co 4, Cl+ 49, H_3BO_5 35: pH 5,5; т-ра 50°; объем электролита 30 *см*³. Анод-графит, катод-Ni, общая площадь электродов 0,3 *дм*²; $D_к$ = 1 *а/дм*², продолжительность электролиза 12 час. 30 мин. После окончания электролиза электролит профильтровали. Содержание Co в фильтрате 0,28%.

В. Зломанов

71476 П. **Методы изготовления формованных покрытых изделий. Хаммонд, Боуман** (Method of making formed, plated articles. Hammond Milton B., Bowman Glade B.) [Rockwell Spring and Axle Co.]. Пат. США 2776255, 1.01.57

Обычно после формирования таких деталей как автомобильный бампер непосредственно из плоской стальной ленты на них остаются царапины, не исчезающие после никелирования. Согласно патентуемому методу стальная лента полируется, анодно очищается в щел. р-ре и цинкуется в р-ре, содержащем (в *г/л*): $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 250, $ZnCl_2$ 12,5, $Zn(C_2H_3O_2)_2$ 12,5, при pH 3,5—5, $D_к$ = 2,1—6,4 *а/дм*². Затем лента фосфатируется в р-ре состава (в *г/л*): Zn^{2+}, P_2O_5 9,5—9, NO_3^+ 18, Na_2O 1,5, Ni 0,1, Cu 1—1,5, при pH 2,8—2,9 и 20—24°, в течение 3—5 мин. После этого лента формируется в бампер и Zn-покрытие анодно снимается в щел. р-ре, изделие получается без царапин. Бампер полируют в р-ре состава (в %): H_3PO_4 55—85, H_2SO_4 0,1—4, Na_3PO_4 1—15, H_2O 7—30, Na_2SO_4 0,5, при $D_а$ = 30 *а/дм*², т-ре 38°, в течение 1—20 мин., затем изделие анодно очищается в щел. р-ре и никелируется в р-ре состава (в *г/л*): $NiSO_4$ 280—315, $NiCl_2$ 31,5—38, H_3BO_3 31,5; кумарин 1,6; лаурилсульфат 3,15 *г/л*, $D_к$ = 5,4 *а/дм*², т-ра 55—56°.

Н. Барабошкина

71477 П. **Метод нанесения гальванических покрытий на полукруглые детали с вогнутой поверхностью. Льюкауэр** (Method of electroplating and apparatus therefor. Luechauer Holle C.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2758962, 14.08.56

Патентуется метод покрытия полукруглых деталей с вогнутой поверхностью (напр., подшипников), основанный на принципе самоэкранирования. Приведен рисунок подвески с описанием отдельных ее частей.

В. Казаков

См. также: Топливные элементы 70254. Определение $BaSO_4$ в пасте пластин Pb-аккумулятора 70593. Зарождение новых кристаллов при электроосаждении 69934. Никелирование 70219. Электролиз расплавов KCl — NaCl 70226. Кинетика осаждения металлов 70230, 70231. Катодные процессы в комплексных электролитах 70232. Электрохим. восстановление 70218. Образование бихромовой к-ты 70224. Травление Ti 70233. Электрохимия органич. в-в 70248, 70249. Определение хлоритов и гипохлоритов в их смеси 70584. Анализ смеси $Cl_2 — H_2$ 70688

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

71478. **Фазовые равновесия в железо-силикатных системах при высоких температурах. Муан** (Phase equilibria at high temperatures in iron silicate systems. Muan Arnulf), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, 37, № 2, 81—84 (англ.)

Изучение и описание фазовых соотношений в системах железистых силикатов является сложной задачей, поскольку в этих системах происходят изменения в состоянии окисления, а газовая фаза имеет большое влияние на кристаллизацию твердых фаз. Рассмотрены методы подхода к изучению систем, содержащих Fe-силикаты, в частности, проанализированы диаграммы Fe — O по Даркену и Герри (Darken L. S., Gurry R. W., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, № 5, 798—816) и $FeO — Fe_2O_3 — SiO_2$ (по Муану). Описана рекомендуемая для этих исследований методика; требуемые парц. давления O_2 < 1 *атм* и < 0,21 *атм* могут быть получены путем использования смеси газов $CO_2 + H_2$; кол-во O_2 в этой смеси определяется только т-рой, при которой CO_2 разлагается с выделением O_2. Состав газовой фазы, находящейся в равновесии с выделившимися твердыми фазами, лучше всего иллюстрируется построением изобар O_2 вдоль поверхности ликвидусов. Комбинируя эти линии с изотермами ликвидусов и кривыми парц. давлений, можно определить кривые кристаллизации для выбранных идеализированных условий. При условии сохранения постоянства общего состава выделившихся фаз, кривые кристаллизации для Fe-силикатных систем определяют тем же способом, что и для других систем окислов металлов. Когда давление O_2 поддерживается постоянным, изобары O_2 вдоль поверхности ликвидусов представляют собой кривые кристаллизации.

В. Злочевский

71479. **Сообщение о термическом расширении кремнезема, облученного нейтронами. Саймон** (Note on thermal expansion of neutron-irradiated silica. Simon Ivan), J. Amer. Ceram. Soc., 1958, 41, № 3, 116 (англ.)

Коэффициент линейного расширения аморфного кремнезема, полученного при облучении кварца интегральным потоком нейтронов равным $1,4 \cdot 10^{20}$ нейтронов на 1 *см*², составляет $5,4 \cdot 10^{-7}$ град$^{-1}$ в интервале 25—200°. См. также РЖХим, 1956, 40300.

В. Кушаковский

71480. **Рентгеноструктурный анализ некоторых индийских глин. Бишуи, Прасад** (X-ray study of some Indian clays. Bishui B. M., Prasad J.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1957, 4, № 4, 193—197 (англ.)

Описываются результаты рентгеноструктурного (методом Дебая-Ширера), хим. и дифференциально-термич. анализов индийских глин месторождений Раджмахала, Траванкура, Кассимбазара, Симултала, Улату. По своей природе все глины являются каолинитовыми.

Транванкурские глины содержат наибольшее кол-во каолинита и повышенное кол-во Fe_2O_3 (1,80%); глины Симултала — наименьшее кол-во Fe_2O_3 (0,36%), Улату (0,55%) и Раймахала (0,59%). В. Злочевский

71481. **Опробование предложенного Орром и Банкстоном метода определения поверхности глин по адсорбции стеариновой кислоты. Беррелл** (An examination of the Orr and Bankston stearic acid method for determining surface area of clays. Birrell K. S.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1957, **B38**, № 6, 588—594 (англ.)

На каолинах, подпочвах и аллофанах с поверхностью от 25 до 360 *м²/г* был опробован быстрый метод определения поверхности, требующий значительно меньшего времени для дегазации, чем при адсорбции азота, и заключающийся в адсорбции стеариновой к-ты из р-ров абс. метанола и безводн. бензола. Адсорбция проводилась при остаточном давл. 10^{-5} *мм* рт. ст. и взбалтывании пробы с р-ром в течение часа. Для определения поверхности глинистых материалов предложенный метод непригоден, так как пробы не поглощают достаточного, для образования мономолекулярного слоя, кол-ва стеариновой к-ты. Положительные результаты, полученные Орром и Бенкстоном, очевидно, являются следствием присутствия на частицах слоя аморфного глинозема. Н. Маракуева

71482. **О точности определений пористости, исходя из удельного и объемного весов. Дрейер** (Über die Genauigkeit der Porositätsbestimmung aus Absolut- und Raumdichte. Dreyer Wolfgang), Tonind.-Ztg, 1958, 82, № 5/6, 72—79 **(нем.)**

Точность вычисления пористости сильно ограничивается точностью методик определения уд. и об. весов. Сравниваются результаты определений уд. и об. весов, проведенных различными способами на 10 горных породах. Уд. вес определялся: расчетным путем, исходя из процентного минералогич. состава пород, методом (М) жидкостного пикнометра, М воздушного пикнометра, М гидростатич. взвешивания. Все эти М дают заниженные результаты. Наиболее точные цифры дали М воздушного пикнометра и расчетный М, но ни один из М не дал абс. показаний. Необходимо их совершенствовать путем применения лучше смачивающих жидкостей. Об. вес указанных образцов определялся 6 различными М. Наиболее верные результаты дали М измерения геометрич. размеров образцов и М парафинирования. Пониженные цифры дали М, применяющие ртуть, по-видимому, из-за недостаточной смачиваемости ею образцов. В общем показания определений об. веса точнее, чем показания определений уд. веса. А. Говоров

71483. **Определение содержания окиси алюминия в алюминиевых изделиях, изготовленных металло-керамическим способом. Эйзенкольб, Мюллер** (Oxydbestimmung von Sinteraluminium. Eisenkolb Friedrich, Müller Klaus), Chem. Technik, 1958, 10, № 1, 32—33 (нем.)

См. также: Система MgO-SiO_2-TiO_2 70039. Спектральный анализ глин 70597. Инфракрасная спектроскопия для определения минер. составных частей в шлаках и огнеупорных системах 70598. Устройство для автоматич. регулирования вакуума 70726

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

71484. **Полевой шпат в шихте керамических масс и глазурей. Штюрмер** (Feldspat im Versatz keramischer Massen und Glasuren. Stürmer C. M.), Euro-Ceramic, 1958, 8, № 2, 40—41 (нем.; рез. англ., франц.)

Содержание чистого полевого шпата (ПШ) в керамич. массах составляет 1/4 или 1/3 часть и менее. В посуде и каменном товаре содержание ПШ составляет от 5 до 25%. Глазури могут содержать малые кол-ва ПШ, но в отдельных случаях может доходить до 40%. Так как состав полевого шпата разнообразен, то при расчетах шихт следует учитывать тот факт, что различие состава ПШ, входящего в состав черепка, влияет на качество изделий. Из резюме автора

71485. **Влияние некоторых органических добавок на свойства каолинового шликера. Августиник А. И., Сазонова Н. К., Свердлова А. Н.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 43, 106—113

Исследовано влияние 2 групп органич. добавок (органич. поверхностноактивных в-в: ОП-10, пекаль, этаноламин, абиетат Na, и органич. поверхностноактивных гидрофилизующих в-в: кальциевая и аммонийная соль сульфитно-спиртовой барды) на разжижение глинистых материалов и повышение прочности тела изделия в воздушно-сухом состоянии. Для изготовления шликеров использовался просяновский каолин мокрого и сухого обогащения. Качество шликеров контролировалось вискозиметром Коля и Гепплера, а также прибором СКС-2, на котором определяли статич. напряжение сдвига. Действие различных добавок характеризовалось величиной вязкости. Использованный для измерения вязкости в абс. единицах шариковый вискозиметр Гепплера при относительно простом устройстве позволяет делать определения в интервале т-р 35—100°. При этом для определения требуется 40 *мл* шликера, продолжительность измерения 1 мин. В результате исследований установлено, что из опробованных органич. добавок положительное действие на каолин оказывает только аммонийная соль сульфитно-спиртовой барды, которую рекомендуется вводить в каолиновый шликер в пределах 0,1—0,5% от веса сухого каолина. Указывается, что одним из рациональных методов контроля шликеров является проверка значений pH. В заводских условиях для контроля вязкости шликеров рекомендуется использовать вискозиметр Гепплера. Г. Масленникова

71486. **К применению коллоидных веществ в керамической промышленности. I—IV. Тирьон** (Contribution à l'emploi de produits colloïdaux dans les industries céramiques. I—IV. Thirion M.), Ind. céram., 1958, № 494, 33—38; № 495, 69—73 (франц.)

Применение синтетич. колл. в-в на основе эфира полисахарида является весьма эффективным в керамич. произ-ве. Исследовалось влияние добавок этих в-в (в виде коммерческих продуктов, состав не указывается) в глазури, ангобы и литейные массы. Значительно уменьшается тенденция глазурной суспензии к осаждению и тиксотропному загустеванию осадка, улучшается сцепление сырого глазурного слоя с черепком, улучшается стабильность литейных шликеров, повышается механич. прочность отлитого сырца. А. Говоров

71487. **Образование поверхности у керамических отливок как следствие действия поверхностного напряжения. Сыска** (Kształtowanie się powierzchni leiwa ceramicznego na skutek działania napięcia powierzchniowego. Syska Zbigniew), Szklo i ceram., 1957, 8, № 10, 281—283 (польск.)

При 20° вода имеет поверхностное напряжение (ПН) 73 *дн/см*. Если в нее ввести ∼0,5% NaOH, как это делается при пользовании для литья тонкокерамич. изделий из шликера, то ПН воды повышается до 73,05—74,35 *дн/см*. В действительности большинство ионов OH из щел. солей концентрируется **на воде**

оболочках частиц глины, где возникает местное ПН до 80—90 *дн/см*. Этим объясняется появление полосок на поверхности отливок из керамич. шликера. Число и размеры полосок зависят от скорости процесса отливки; так, при обычной скорости заливки формы (2 мин.) число полосок составляло 34/1 *см*, а при малой скорости (8 час.) 3,6 полоски на 1 *см*. Следствием ПН является также сильное уплотнение тонкокерамич. черепка с поверхности, обращенной к гипсовой форме; так, при опускании обожженного черепка в р-р $KMnO_4$, последний проникает в глубь черепка со стороны формы на 0—1 *мм*, а изнутри на ~ 10 *мм*. ПН является также причиной появления на литых изделиях переливов, цветных поясов и «литейных пятен». Приведено 8 фотографий поверхностей черепка с полосами, вызванными действием ПН шликера, и один разрез черепка с трапецеидальным сечением полос.

С. Глебов

71488. **Контроль качества продукции на заводах столового фарфора. (Дискуссионная статья). Штремих** (Kontrola jakości produkcji w zakładach porcelany stołowej. (Artykuł dyskusyjny). Stroemich Regina), Szkło i ceram., 1958, 9, № 4, 109—113 (польск.)

Предложена реорганизация технич. контроля (ТК) по качеству продукции на фарфоровых з-дах, основанная на передаче (продаже-купле) продукции из формовочного цеха в печной, из печного в художественный, причем цех сортировки и комплектации предложено включить в художественный цех. Предложены формы учета брака и сдачи его обратно цеху-виновнику, а также внесено предложение о маркировке изделий изготовителем в цехах с тем, чтобы не только не платить за выявленный брак, но и удерживать с виновного себестоимость предыдущей подготовки изделия. Намеченные мероприятия должны упорядочить дело ТК продукции на польских фарфоровых з-дах.

С. Глебов

71489. **Обжиг фарфора в газовых горнах. Прево** (Cuisson de la porcelaine en fours à gaz. Prévot R.), Bull. Soc. franç. ceram., 1958, № 38, 17—28 (франц.; рез. англ., нем.)

Систематически изучалось влияние газовой среды как при утильном, так и при политом обжиге фарфора. На основе проведенных экспериментов и наблюдений обжига в промышленных печах установлено, что подавляющее большинство дефектов поверхности фарфора, после обжига в виде наколов, «яичной скорлупы» и т. д. обязано выделению газообразных продуктов из массы и в первую очередь выделению кислорода от разложения, начиная с 1250°, окислов металлов и особенно окислов Fe. Для борьбы с указанными недостатками необходимо или помешать выделению газов или обеспечить их выделение до начала плавления глазури. Эксперим. данные и теоретич. соображения позволили разработать конструкцию оборотного периодич. горна для обжига фарфора на городском газе. Указаны преимущества обжига в таком горне. Результаты эксплуатации показывают, что качеств. выход товара по сравнению с обжигом в обычном периодич. горне повышается на 25% за счет почти полного устранения указанных выше дефектов. Приводятся схематич. чертежи горна и фотографии отдельных моментов его обслуживания.

С. Туманов

71490. **Производство и использование керамических пироскопов. Стефанов** (Производство и правилна употреба на зегерови кегли. Стефанов Ст.), Лека промишленост, 1958, 7, № 1, 24—26 (болг.)

71491. **О повышении рентабельности многоярусных круглых обжигательных печей для фарфора. Хербст** (Über die Erhöhung der Rentabilität von Etagen-Rundbrennöfen für Porzellan. Herbst Heinrich), Sprechsaal keramik, Glas, Email, 1956, 89, № 4, 73—75 (нем.)

71492. **Разработка изоляторной массы для производства автосвечей. Часть 2. Виноградов, Чеховская** (Opracowanie tworzywa izolatorowego do produkcji świec samochodowych. Cz. 2. Winogradow Leon, Czechowska Zofia), Szkło i ceram., 1957, 8, № 9, 250—255 (польск.)

Приведена схема технологич. процесса произ-ва автосвечей (АС), внедренная на з-де электротехнич. фарфора в Богухвале. Изоляторная масса подвергается 24-часовому мокрому помолу в мельницах с силексовой футеровкой до остатка на сите 0,063 *мм* < 0,12%; после фильтр-пресса масса вылеживается 14 суток и 2—3 раза вакуумируется в прессе. Из массы выпускают на вакуум-прессе цилиндрич. заготовки, сушат их при 20—23° 80—90 час., затем при 105° 72 час. Высушенные заготовки пропитывают парафином и подвергают механич. обработке на револьверных токарных станках резцами с накладками из сплава «Видия». АС подвергают двукратному обжигу: на бисквит при 900° и окончательному (после глазуровки) на 1410°. Глазуровку обожженных на бисквит АС производят погружением на 2—3 сек. в глазурный шликер, уд. в. 1,38—1,39; состав глазури (вес. %): каолин 8, мрамор 8, полевой шпат 27, кварц 35, часов-ярская глина 11,5, изоляторный бой 10,5; остаток на сите 0,063 *мм* < 0,05%. Глазурный обжиг АС ведут в течение 24 час. в однокамерных печах емк. 1,05 $м^3$ в восстановительной атмосфере, начиная с 1100°. Готовые АС подвергают шлифовке на неглазурованных местах. Пробная партия АС типа М-14 в кол-ве 40 тыс. шт. успешно проходит испытание в автодвигателях ЗИС-120. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 11959.

С. Глебов

71493. **Жесткие допуска к толщине стенки керамического радарного колпака и их объяснение. Кофойд** (Ceramic radome wall thickness tolerance requirements and their interpretation. Kofoid Melvin J.), J. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, 37, № 1, 4—8 (англ.)

Радарный колпак служит диэлектрич. покрышкой для радарной антенны. Он должен передавать с миним. ослаблением и нарушением радарное излучение. Проблемой в приготовлении керамич. радарных колпаков является соблюдение исключительной точности в толщине стенки колпака. Учитывая усадки и изменение формы при обжиге возникает необходимость в тщательной шлифовке. Однако при больших размерах эта операция становится практически почти невыполнимой и в лучшем случае крайне медленной и очень дорого стоящей. Рассматривается возможность упрощения проблемы шлифовки. Прежде всего аэродинамич. требования диктуют определенный минимум гладкости внешней поверхности и это может быть достигнуто лишь очень легкой шлифовкой и даже без нее. Требования электриков, что толщина стенки должна быть $^1/_2$ длины волны, физически не обязательно относится к одному материалу. Стенка радома может состоять из двух слоев различных материалов, только чтобы она удовлетворяла электрич. требованиям. А этот факт позволяет быстрее и экономичнее решить проблему шлифовки. Создан точный прибор для быстрого измерения толщины стенки радома с непрерывной автоматич. записью показаний на ленте. С помощью этого прибора большой радом может быть проверен и откорректирован в течение нескольких часов. При излишней толщине керамич. стенки ее эффективная сошлифовка может производиться лишь резцами с алмазными вставками. Процесс такой шлифовки крайне дорог и медлителен. В целях его облегчения, ускорения и удешевления предлагается конструкция радома с двухслойной стенкой, 1-й тонкой из твердого

керамич. материала и 2-й внутренней более толстой из более мягкого керамич. материала, легко поддающегося шлифовке карборундовым резцом. С. Туманов

71494. Габитус кристаллов альфа окиси алюминия в глиноземистой керамике. Бауман (Crystal habit of alpha alumina in alumina ceramics. Baumann H. N., Jr), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, **37**, № 4, 179—184 (англ.)

Физические и хим. свойства высокоглиноземистой керамики зависят от габитуса кристаллов глинозема и микроструктуры. Эти петрографич. свойства изделий, в свою очередь, зависят от исходного сырья, метода формования, условий обжига и присутствия примесей. Таким образом микроскопич. исследования позволяют определить некоторые физ. и хим. свойства изделий из глинозема. Рассматривается 16 микроструктур образцов из высокоглиноземистой керамики.

В. Кушаковский

71495. Неравномерность усадки глин, вызванная ориентировкой частиц при формовке. Кокс, Вильямсон (Differential shrinkage of clays and bodies caused by particle-orientation and its significance in testing-procedure. Cox R. W., Williamson W. O.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1958, **57**, № 2, 85—101 (англ.)

Глинистые минералы, как и зерна кварца, и полевых шпатов, в керамич. массах имеют пластинчатую или продолговатую форму и соответственно ориентируются в процессе формовки изделий. Описывается микроструктура изделий, отформованных различными способами. Усадка при сушке и при обжиге больше в направлении, перпендикулярном к плоскостям ориентации частиц, чем параллельном к ним. Это следует учитывать при испытаниях изделий. Даются ф-лы для расчета объемной усадки, исходя из линейной в случае неравномерности усадки, для образцов прямоугольной призматич. и цилиндрич. формы, и выявлена разница между вычисленными и замеренными величинами объемной усадки. Неравномерность усадки глин может быть вызвана также неравномерным распределением воды в изделии. Библ. 31 назв. А. Говоров

71496. Опыты по обезвреживанию мергеля при помощи NaCl. Карпач (Próby unieszkodliwienia marglu przy pomocy NaCl. Karpacz Jerzy), Mater. budowl., 1958, **13**, № 4, 116—120 (польск.)

На кирпичном з-де Зеславице (окраина Кракова, ПНР) был проведен опыт выпуска 6000 шт. нормального строительного кирпича 248 × 120 × 65 *мм* из местных мергелистых глин, с добавкой 6—10% шлака и 1% NaCl (в расчете на сухое в-во). В качестве основного сырья на з-де используется смесь глины и лёсса случайного состава. В шихту добавляли 10% шлака с зерном < 5 *мм* и 1% технич. NaCl. Ввиду чрезмерной влажности глины NaCl пришлось вводить в дробленом виде. Вследствие неточности дозировки фактич. содержание шлака оказалось равным 6,16%. Одновременно для сравнения была выпущена партия кирпича из того же сырья без добавки NaCl. Через 1,5 месячной выдержки готового кирпича на открытом складе ~50% кирпича, выпущенного без соли, подверглось разрушению от включений мергеля (дутик, трещины), а опытный кирпич обнаружил лишь 10% такого брака. $\sigma_{сж}$ опытного кирпича оказалась **равной 82—327 *кг/см²***, у обычного < 116 *кг/см²*. По проверке кол-во зерен мергеля > 2 *мм* в сырье опытных партий было равно всего 0,17%, хотя иногда оно доходит до 8%. Автор рекомендует внедрить способ введения NaCl в производственную практику для обезвреживания мергеля в глинах при условии более совершенной дозировки добавок шлака и NaCl; последний лучше всего вводить в виде р-ра, а при очень влажном сырье — в сухом виде, предварительно смешивая его с добавкой шлака. Пред. сообщение см. РЖХим, 1957, 31557. С. Глебов

71497. Мероприятия для повышения производства кирпича. Буркхардт (Wege zur Steigerung der Ziegelproduktion. Burkhardt Heinz), Silikattechnik, 1958, 9, № 1, 11—13 (нем.; рез. русск., англ.)

Рассматриваются мероприятия по увеличению произ-ва кирпича путем улучшения использования производственных мощностей, реконструкции устаревших произ-в и строительства новых з-дов. Рекомендуется: удлинение сезона на сезонных з-дах путем ввода в глину солей (4—5 *кг* на 1 *м³* массы), увеличение скорости продвижения огня в печах путем применения разреженной садки, перевод сезонных з-дов на круглогодовое произ-во, переход на выпуск крупногабаритного пустотелого кирпича, применение пароувлажнения (наиболее благоприятными т-рами считаются 40—50° или выше 70°), механизация внутризаводского транспорта. Наиболее рациональной производительностью для новых з-дов считается 40—50 млн. шт. в год кирпича нормального формата. При этом уровень произ-ва на этих з-дах должен быть таким, чтобы кол-во рабочих не превышало 4 человек на каждый 1 млн. выпускаемых в 1 год кирпичей. П. Беренштейн

71498. Опыты изготовления легковесного кирпича [illegible] покровных глин и отходов угольной мелочи в бассейне Северочешского буроугольного района. Србек (Pokusná výroba lehčených cihel z nadložního jílu a odpadního mouru z pánve SHR. Srbek F.), Stavivo, 1957, 35, № 6, 223—227 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Описаны опыты с приведением подробной технологии изготовления легковесных кирпичных изделий (полнотелый кирпич размером 302 × 147 × 71 *мм*, сотовый кирпич с 84 отверстиями размером 302 × 147 × × 71 и 155 *мм*, гурдис размером 1291 × 260 × 70 и площадки размером 1291 × 275 × 26 *мм*) из смеси покровных глин и отходов угольной мелочи Северочешского буроугольного бассейна в весовых соотношениях 4:1, применяя при этом сухую переработку и перемешивание компонентов с последующим увлажнением в 2-вальной глиномешалке, формовкой на ленточных прессах, сушкой в искусств. сушилах и обжигом изделий в кольцевой печи. Выявлены основные трудности при обжиге легковесных кирпичных изделий из шихты с кол-вом топлива, превышающем потребное для обжига. В таких случаях преждевременное воспламенение введенного в шихту топлива (теплотворная способность 3917 *ккал/кг*) при быстром продвижении огня (16 *м* за 24 часа) приводит, вследствие значительного газообразования при сгорании топлива, к растрескиванию и деформации изделий. При обжиге же изделий с медленным продвижением огня (5 *м* за 24 часа) было получено 90% качеств. кирпича. Представлены дилатометрич. кривые при обжиге до 1000°.

Д. Шапиро

71499. Многопустотные керамические блоки. Зграй, Шленкер (Die Hochlochziegelproduktion. Sgraja Georg, Schlenker Rolf), Silikattechnik, 1957, 8, № 10, 447—449 (нем.; рез. англ., русск.)

В результате многочисленных испытаний авторы приходят к выводу, что почти все глины ГДР могут быть использованы для произ-ва многопустотных крупноразмерных кирпичных изделий путем смешения различных глин или добавкой к основной глине отощающих в виде песка или шамота и вводом в шихту молотого бурого угля или кокса, стремясь при этом достигнуть оптимальной гранулометрии массы (< 2 μ 22—30%; 2 — 20 μ 20—35% и > 20 μ 35—55%). Даются рекомендации по отдельным переделам произ-ва. При формовке на горизонтальных или вертикальных ленточных прессах особенное внимание уделяется конструкции мундштука, его регулировке и способам устранения неравномерности продвижения глиняного

бруса. Усадка в процессе сушки не должна быть $\leqslant 5\%$. Библ. 6 назв. Д. Шапиро

71500. **Развитие производства крупных кирпичных блоков.** Васке (Die Entwicklung der Ziegelgroßblockherstellung. Waaske Hans), Silikattechnik, 1957, 8, № 7, 280—286 (нем.)

Рассматривается опыт произ-ва крупных кирпичных блоков на з-дах ГДР. Для изготовления блоков используются пустотелые керамич. камни, соответствующие 1,5; 2; 2,5 и 3 форматам стандартного кирпича. Длина камней соразмерна с толщиной выкладываемой стены. Наиболее распространенный вес блоков 700—750 *кг*. Описаны применяемые рамные шаблоны (кондукторы) и полуавтоматич. установки. П. Беренштейн

71501. **О некоторых свойствах и возможностях применения водорастворимых щелочных силиконатов.** Рейтер (Über einige Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten wasserlöslicher Alkalisilikonate. Reuther H.), J. prakt. Chem., 1958, **5**, № 5—6, 310—314 (нем.)

Нанесение тонкого слоя метилполисиликоната-Na на кирпич, штукатурку и другие пористые строительные материалы сильно понижает их водопроницаемость и лишь мало влияет на их воздухопроницаемость. Приводятся эксперим. данные, подтверждающие это для песчаника. А. Говоров

71502. **Скоростная сушка керамических плиток.** Соколов П. В., Тр. Всес. н.-и. ин-та строит. керамики, 1957, вып. 12, 3—55

Исследование процессов сушки фаянсовых плиток и плиток для полов в зависимости от параметров сушильного агента и способа укладки изделий. Установлены коэф. усадки и влагопроводности, а также коэф. сушки для периодов постоянной и падающей скорости при укладке плиток в один ряд и стопками различной высоты. В качестве наиболее целесообразного метода рекомендуется сушка плиток в один ряд. При этом для фаянсовых плиток размером 150×150 *мм* и толщиной 4—5 *мм* сроки сушки от начальной влажности 6—8% до остаточной влажности 1% составят: при т-ре на входе в сушилку 150° и скорости агента сушки 4 *м/сек* 12—15 мин., при т-ре на входе в сушилку 250—280° ~ 5 мин. При укладе плиток для полов в один ряд, т-ре на входе в сушилку 150° и скорости агента сушки 4 *м/сек* сроки сушки от начальной влажности 8—9% до остаточной влажности 1% составят: для плиток размером $159 \times 159 \times 8$ *мм* 70 мин., для плиток размером $109 \times 109 \times 8$ *мм* 56—60 мин. Отмечается, что при сушке плиток стопками увеличивается склонность их к трещинообразованию, а сроки сушки значительно возрастают. Экспериментально доказывается, что основной причиной появления трещин при сушке плиток стопками является значительное увеличение плоскостного градиента влажности, величина которого не должна превышать 1,1%/*см*. Приводится схема ленточной конвейерной сушилки для сушки плиток в один ряд. П. Беренштейн

71503. **Закрытая система транспортирования материалов уменьшает их загрязнение.**— (Closed system handling reduces contamination.—), Ceram. Age, 1958, 71, № 2, 20—22 (англ.)

Описывается произведенная на з-де Pomona Tile Mfg. Co в Арканзасе (США) реконструкция, позволившая снизить себестоимость и улучшить качество выпускаемой з-дом черепицы. Реконструкция заключалась в создании автоматич. пылезащищенного технологич. процесса на операциях хранения, транспортирования и приготовления массы; снижение себестоимости было достигнуто за счет экономии на транспортно-погрузочных операциях, а улучшение качества за счет устранения источников загрязнения исходных материалов посторонними включениями, для чего все агрегаты и все транспортирующие механизмы выполнены закрытыми. Повышение качества достигается также за счет улучшения системы контроля в процессе произ-ва. Все операции разгрузки, заполнения бункеров, взвешивания и сухого приготовления массы автоматизированы и ими управляет один человек. В. Злочевский

71504. **Исследование зависимости фазового состава динаса от состава добавок и гранулометрии масс.** Кайнарский И. С., Щеглова М. Д., Огнеупоры, 1957, № 4, 173—178

Определено влияние на минералогич. состав коксового динаса (Д), изготовленного из овручских кварцитов, известково-железистой добавки (2,2% CaO + + 0,8% FeO) (I) и железисто-известковой добавки (2,2% FeO + 0,8% CaO) (II) при 15 вариантах зернового состава с уд. поверхностью в пределах 101—252 $см^2/г$, при содержании зерен <0,088 *мм* 13,5—45,5%. Образцы прессовали под давл. 250 $кг/см^2$ и обжигали при 1390—1400° с выдержкой 20 час. Минералогич. состав Д определяли по расчету кривой расширения. Содержание неперерожденного кварца при связке I составляло 7—15%, а при II 2—11%; кол-во тридимита (Т) и кристобалита (К) зависит от содержания в массе зерен <0,088 *мм*, т. е. от уд. поверхности порошков. Кривые содержания Т имели максимум: при I связке 58% (уд. поверхность 190—215 $см^2/г$), а при II 40% (уд. поверхность 150—180 $см^2/г$); при тех же условиях кривые содержания К имели минимум: при I 35—40%, при II 46%. Влияние кол-ва добавок CaO, MgO, FeO, Al_2O_3 (содержание CaO было >0,5%, сумма добавок 2,5—5%) изучали на массе с уд. поверхностью 213 $см^2/г$, содержащей 38,5% зерен <0,088 *мм*. Добавка Al_2O_3 приводила к увеличению кол-ва неперерожденного кварца и уменьшению Т; в составе добавок шихты коксового Д кол-во CaO должно превышать кол-во FeO. Оптимальная уд. поверхность должна быть ~ 200 $см^2/г$. Предельная величина зерен кварцита в массе коксового Д должна быть 3—1 *мм*, содержание зерен <0,088 *мм* — 30—35%. Т. Ряховская

71505. **Излучающие свойства некоторых огнеупорных материалов.** Сегалль (Propriétés émissives de quelques matériaux réfractaires. Segall Jean), Verres et réfract., 1957, 11, № 4, 203—217 (франц.)

Было изучено тепловое излучение (И) промышленных магнезиальных, шпинелидных и глиноземистых огнеупоров, некоторых глиноземистых цементов (Secar-250 и RA-1084) и стеклоприпаса промышленных марок (Corhart, Monofrax, Castflux, Disticoke, Assailly, силлиманит) при т-рах 300—1500°. Были применены два метода: метод внутреннего нагрева образца спиралью сопротивления для т-р 300—1200°, метод прямого нагрева образца газо-кислородной горелкой для 1000—1500°. И определяли в ИК-области спектра (1—8 μ). Проанализировано влияние физ.-хим. факторов на величину и спектральное распределение И; основными определяющими факторами являются состояние поверхности материалов и содержание в них «черных» примесей (Fe_2O_3, TiO_2 и др.). Сделана попытка классификации используемых в пром-сти марок стеклоприпаса в зависимости от степени поглощения стеклом теплового И огнеупоров. В. Злочевский

71506. **Новые работы по изучению шелушения огнеупоров.** Уайлд (Recent work on the flaking of refractories. Wylde J. H.), Gas J., 1957, 292, № 4927, 634. Discuss., 634, 637 (англ.)

Приведены изложение доклада Уайлда на 23 совещании английской газовой пром-сти и дискуссия, посвященные проблеме шелушения (Ш) огнеупоров в футеровке реторт для получения газа. Исследования

показали, что при понижении рабочей т-ры до 1200° шамотная футеровка камер работает долго и Ш отсутствует, но при нормальных т-рах она работает неудовлетворительно; в отношении динаса на CaO-связке данных о влиянии т-ры на Ш нет. Применение динаса с пониженными пористостью, газопроницаемостью и высокой механич. прочностью ведет к некоторому снижению Ш. По высоте футеровки, выполненной как из шамота, так и из динаса, четко различается участок футеровки с интенсивным Ш в зоне наивысших т-р и газа с высоким содержанием углеводородов. На этом участке на поверхности огнеупоров образуются толстые, прочные наросты, однако нет уверенности в том, что именно они являются источником Ш. Повреждения футеровки происходят в процессе удаления наростов. Силлиманит и высокоглиноземистые огнеупоры (50% Al_2O_3) не обнаружили преимуществ в части Ш, что приходится приписать наличию исключительно прочной связи наростов с этими огнеупорами. Опыты с огнеупорами, обладающими высокой т-рой деформации и весьма низкими пористостью и газопроницаемостью, показали, что они отвечают своему назначению, однако их стоимость слишком высока. Проводимая работа показала, что обычная т-ра обжига огнеупоров ~ 1450° слишком низка для кирпича, который в службе может подвергаться действию такой же т-ры. С повышением т-ры обжига достигается уменьшение Ш динасовых и шамотных огнеупоров. В последнее время разработаны способы глазуровки динаса на CaO-связке, который будет применен для футеровки одной из реторт.

В. Злочевский

71507. О возможности применения сухарных глин в связующей части шамотных масс. Левенштейн С. А., Алексеева Е. В., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 43, 99—105

Приводятся результаты исследования по замене в шамотных массах для изготовления изделий общего назначения простых очертаний части полусухарной глины — сухарем. Исследованы шесть масс, отличающихся степенью отощения, плотностью шамота и содержанием сухаря (15 и 25%). Обжиг образцов проводился до 1320 и 1400°. В качестве сырьевых материалов использовались глина любытинская, полусухарь, сухарь боровичского месторождения и шамоты, изготовленные из этих же глин. Установлена возможность введения сухарных глин в связующую часть шамотных масс для изделий общего назначения. В связи с тем, что введение сухаря несколько ухудшает внешний вид изделий, его следует добавлять в кол-ве $\leqslant$ 15%. Рекомендуется проводить обжиг изделий, особенно тех, к которым предъявляются повышенные требования по механич. прочности, до т-ры 1400°. Указывается, что замена части полусухарных глин сухарными при изготовлении шамотных масс позволит сэкономить значительное кол-во пластичного сырья.

Г. Масленникова

71508. Взаимодействие андалузитовых огнеупоров с основными шлаками. Шешминцев А. Н., Тр. Ин-та стр-ва и стройматериалов АН КазССР, 1958, 1, 131—139

В настоящее время получила значительное эксперим. подтверждение теория ионного состава металлургич. шлаков (Ш). Изложены теоретич. представления о форме зависимости агрессивности основных Ш по отношению к алюмосиликатным огнеупорам (АО), в зависимости от состава Ш. Для их проверки было проведено исследование величины шлакоразъедания андалузитовых тиглей (из флотоконцентратов Семиз-Бугу и Чокпортас) доменным и мартеновским Ш и производными от него Ш, полученными путем добавки к нему 30% CaO, MnO или MgO. Для измерения величины разъедания Ш ΔP определяли зависимость между весом образцов (P) и их абс. (B_1) и процентным (B_0) водопоглощением по ф-ле: $\Delta P = P - 100 \cdot \Delta B_1/\Delta B_0$, которая позволяет рассчитывать вес разъеденной массы образцов по разности водопоглощения их до и после действия на них Ш. Исследование показало: а) Взаимодействие основных Ш с АО осуществляется в виде суммы параллельных р-ций диффузионной области. б) Диффузия компонентов основных Ш к поверхности АО может быть описана с точки зрения ионной теории расплавленных Ш, для этого следует принять, что в диффузии участвуют только ионные пары ($M^{2+} + O^{2-}$), сумма O_2 которых идентична «свободному O_2». в) В первом приближении величина разъедания Ш андалузитовых огнеупоров основными Ш может быть представлена как сумма парц. величин, пропорциональных термодинамич. активностям соответствующих окислов в составе Ш; сравнительная эффективность действия окислов на андалузитовые огнеупоры (62% Al_2O_3) располагается в порядке понижения в ряд FeO—MgO—MnO—CaO.

В. Злочевский

71509. Служба магнезитового огнеупора в кладке электроферросплавных печей. Бабин П. Н., Демихова Т. В., КазССР Гылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1956, вып. 10, 101—114 (рез. каз.)

Причины и механизм интенсивного разрушения магнезитового огнеупора (МО) в условиях службы в ферросплавных печах (при флюсовом процессе) не могут быть поняты на основе изучения взаимодействия МО с конечными шлаками, поскольку такие шлаки не являются сильно корродирующим агентом для МО. Процессы, протекающие в местах контакта МО с продуктами плавки феррохрома и образование зональной структуры в огнеупоре, могут быть объяснены свойствами первичных расплавов, образующихся в определенной последовательности при расплавлении загружаемой в печь шихты. В связи с этим был изучен шлаковый режим феррохромовой плавки, который показал, что в процессах износа и образования зональной структуры МО принимают участие первичные шлаки и кремнистый металл; распределение конечных продуктов шлакования МО в дальнейшем происходит в зависимости от градиента т-ры внутри огнеупорной кладки. Особенностью службы МО является образование в процессе плавки подвижных смачивающих жидкостей, проникновение которых в массу огнеупора наблюдается даже в образцах МО с плотной структурой; в связи с этим следует дополнительно изучить целесообразность применения рекомендуемых А. С. Бережным плотных МО. Износ МО в службе объясняется скалыванием в результате резкой анизотропии его структуры и хим. воздействием агрессивной среды, усугубляющимся весом и эрозийным действием расплава.

В. Злочевский

71510. Оптимальная добавка минерализатора при производстве форстеритовых огнеупоров. Синянский, Мурешан (Adaosul optim de mineralizator la fabricarea refractarelor forsteritice. Siniansky V., Mureşan Gh.), Ind. constructiilor şi mater. constr., 1957, № 11, 654—659 (рум.; рез., русск., нем., франц., англ.)

Произ-во форстеритовых огнеупоров (ФО), начатое в РНР в 1956 г., в 1957 г. составляло уже 6% от всего произ-ва огнеупоров в стране. ФО получили успешное применение в качестве футеровочных материалов в зоне обжига цементных вращающихся печей. Основным сырьем для произ-ва ФО в РНР служит серпентин из р-на Оршова (I) и магнезит из ФНРЮ (II); хим. состав (I и II соответственно, вес. %): MgO 40,5

82,9, SiO_2 33,3, 6,5, Fe_2O_3 8,6, 0,2, Al_2O_3 3,4, 0,5, CaO 0,8, следы, ппп 12,9, 10,4. Состав шихты ФО I 90, II 10; в качестве минерализатора (М) один из авторов в 1951 г. предложил применять костную муку (CaO 49,4, P_2O_5 36,6, Fe_2O_3 1,3, ппп 11,7). Изложены результаты по подбору оптимального кол-ва М в пределах 0,2—5% к весу шихты. Проведенные опыты показали, что при введении в шихту 20 М возможно получать форстеритовый клинкер такой же плотности, как и без добавки М, но т-ра обжига может быть снижена с 1600 до 1450°. Свойства форстеритового клинкера с добавкой 2% М (после обжига на 1450° с выдержкой в течение 3 час.): об. в. 2,91 *г/см³*. Пористость кажущаяся 9,5%, общая 12,3%, $\sigma_{сж.}$ 2054 *кг/см²*, огнеупорность 1850°.

Я. Матлис

71511. **Применение плотных магнезитовых изделий в футеровке печей для выплавки безуглеродистого феррохрома. Ройзен А. И.,** Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т огнеупоров, 1956, № 1, 56—58

Для проверки в службе в промышленных условиях футеровка печей, выплавляющих рафинированный феррохром флюсовым методом, была выполнена в одной печи плотными магнезитовыми огнеупорами (ПМО), изготовленными з-дом «Магнезит» по технологии ВНИИО, а в другой — обычными магнезитовыми огнеупорами (ОМО). В массу для изготовления ПМО вводили Ti-Fe-концентрат; для увеличения жесткости стеновая кладка была выполнена в обеих печах большемерными фасонными изделиями; открытая пористость ПМО составляла 8,2—18,2%, у ОМО 19,8—23,2%. Применение более плотных большемерных изделий значительно увеличило продолжительность кампании (на 40—42% по сравнению с ОМО нормальных размеров) и сократило время, затрачиваемое на горячие ремонты (на 15,6—55%). Применение большемерных изделий из ОМО также увеличило продолжительность кампании на 13% и сократило простои на 30%.

В. Злочевский

71512. **Массы для набивки и промазки в промышленных печах и топках. Матиба** (Stampf- und Anstrichmassen im industriellen Feuerungs- und Ofenbau. Matiba R.), Energietechnik, 1958, **8**, № 3, 134—136 (нем.)

Огнеупорные массы различаются на массы для набивки или трамбования, массы для накладывания всевозможных заплат и массы для обмазок. Эти массы в зависимости от области применения могут быть кислыми или основными и разниться степенью огнеупорности. Отмечая большое удобство применения как набивочных, так и обмазочных масс, автор рекомендует широкое применение и необходимость их классификации и нормализации по степени огнеупорности, гранулометрии и другим свойствам.

С. Туманов

71513. **Увеличение скорости помола спекшегося магнезита под действием поверхностноактивных веществ. Медведева А. П.,** Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т огнеупоров, 1956, № 1, 37—45

Было изучено влияние добавок адсорбирующихся поверхностноактивных в-в (ПАВ) на помол саткинского спеченного магнезита. В качестве ПАВ использовали водн. р-р сульфитно-спиртовой барды (ССБ), вводимой в кол-ве (вес. % на сухое в-во) 0,03—0,15, канифоль 0,01—0,07, калиевое мыло 0,03, олифу 0,05, пек 0,03, синтетич. жирную к-ту C_7-C_9 0,05, 0,5%-ный р-р Na_2CO_3 0,3, 0,1%-ный р-р $Al_2(SO_4)_3$ 0,3. Помол вели в лабор. мельнице и в 100-*кг* мельнице периодич. действия; добавки вводили в один прием перед началом или по частям в процессе помола. Опыты показали, что добавка ССБ в кол-ве 0,05% ускоряет помол на 5,5 часа (на 36%), а канифоль и жирная к-та C_7-C_9, вводимые в кол-ве 0,05%, позволяют получать тонкодисперсный порошок магнезита (частиц $<0,06$ *мм* $<2\%$) в два раза быстрее. От введения добавок спекаемость порошков не ухудшается. Была изучена адсорбция (А) ССБ на тонкомолотом магнезитовом порошке; полученные кривые кинетики А, влияния тонкости помола на изотерму А и зависимости А от исходной конц-ии ССБ в р-ре показали, что состояние, близкое к А-равновесию, достигается за 6 час.; с увеличением уд. поверхности адсорбента величина А повышается, что приводит к ускорению помола.

В. Злочевский

71514. **Фазовый состав пяти типов основных огнеупоров. Додж** (Mineral placement of the constituents in five types of basic brick. Dodge N. B.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, **37**, № 3, 139—143 (англ.)

Приводятся результаты петрографич. исследования фазового состава выпускаемых в США хромитовых (Х), хромомагнезитовых (ХМ), магнезитохромитовых (МХ), магнезитовых (М) и форстеритовых (Ф) огнеупоров. Огнеупоры были изготовлены из шихт следующего состава (%): Х-хромитовая руда 100; ХМ-хромитовая руда 50—75, периклаз 25—50; МХ-хромитовая руда 15—45, периклаз 55—85; М-периклаз 100; Ф-оливиновая руда 90, периклаз 10; Х, М и Ф были изготовлены на керамич. связке, а ХМ и МХ на керамич. и хим. связках. В Х-огнеупорах грубые зерна, а также мелкие зерна цементирующего в-ва состоят в основном из хромшпинели. В ХМ-огнеупорных грубые зерна состоят из Cr-шпинели; в некоторых марках кирпичей им сопутствуют крупные зерна периклаза; цементирующее в-во обычно содержит мелкие зерна Cr-шпинели и периклаза, однако у некоторых марок преобладает периклаз. Большинство МХ-огнеупоров содержит крупные зерна периклаза и Cr-шпинели, с преобладанием мелких зерен периклаза в цементирующем в-ве; у одной из марок крупные зерна состояли только из периклаза, а мелкие из Cr-шпинели и периклаза. В М-огнеупорах, периклаз присутствует в виде крупных и мелких зерен. В Ф-огнеупорах грубые зерна состоят, в основном, из форстерита, а мелкие из форстерита с включениями периклаза. Влияние т-ры обжига на фазовый состав было изучено на смеси, состоящей из грубых и тонких порошков Кубинского хромита (50%) и периклаза (50%). После обжига смеси при 1070° с выдержкой 24 час. образцы состояли из крупных зерен Cr-шпинели и почти неизменившегося серпентина; р-ция между зернами периклаза и Cr-шпинели была незначительной. После обжига при 1520° с выдержкой 24 час. состав смеси полностью изменился: полуторные окиси мигрировали из зерен Cr-шпинели в зерна периклаза, как в крупных, так и в мелких зернах цементирующего в-ва; природные силикаты разложились и образовали ортосиликатную связку. Изучение ХМ-кирпича (80% хромита, 20% периклаза), после 300 циклов нагрева в регенераторах мартеновской печи показало, что цементирующее в-во стало очень хрупким, силикатные его составляющие приобрели кристаллически-зернистую структуру с частичным расслоением вдоль границ зерен; природа этого явления не была установлена.

В. Злочевский

71515. **Исследование и испытание 32 марок высококачественных огнеупорных растворов для шамотного кирпича. Юснер, Бакман** (Investigation and testing of 32 high-grade mortars for fireclay brick. Eusner G. R., Bachman J. R.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, **37**, № 1, 12—21 (англ.)

Свойства огнеупорных р-ров (ОР) различных марок сильно отличаются между собой; существующие методы определения свойств ОР несовершенны. В связи с этим были составлены требования, которым должны отвечать ОР, и были проведены исследования свойств 32 промышленных марок ОР, полученных от различ-

ных поставщиков США с корундовым, муллитовым, кианитовым, шамотным и кварцевым заполнителем. Хим. состав ОР колебался в пределах (в вес. %): Al_2O_3 81,3—4,2, SiO_2 91,9—16,6. 12 ОР были воздушнотвердеющими, 20 обычными. Были определены по стандартным методам: хим., минералогич. и зерновой составы, влажность, огнеупорность, рабочие свойства, усадка при 104 и 1400°, пористость и об. вес после обжига на 1400°, деформация под нагрузкой, стойкость к воздействию СО. Шлакоустойчивость определяли по глубине разъедания шва толщиной 2,4 *мм*, который проходил через центр тигля, выточенного из шамотного кирпича; диаметр тигля 76 *мм*, глубина 19 *мм*. После сушки склеенного ОР шва в полость засыпали 50 *г* смеси (доменный шлак 60, Fe_2O_3 20) и образец нагревали в печи при 1400° с выдержкой 3 часа, после чего глубина проникновения шлака не должна быть >19 *мм*. Прочность на отрыв определяли методом испытания на изгиб шва внахлестку между двух плитин 114 × 29 × 19 *мм*, вырезанных из шамотного кирпича и соединенных швом из ОР толщиной 2,4 *мм* с перекрышей 51 *мм*, высушенных при 104° и обожженных при 1093, 1260 и 1400°; это испытание обеспечивало разброс данных <10%. Прочность шва должна быть при 20° > 34 *кг* и при 1260—1400° > 7 *кг*. Свойства 32 марок ОР отличались исключительно большим разнообразием и рассеянием. Из 32 испытанных ОР 17 отвечали требованиям по рабочим свойствам (при влагосодержании <30%), 12 по огнеупорности (по ASTM-C 199-47), 7 по шлакоустойчивости, 7 по прочности шва на отрыв и 30 по стойкости против действия СО (после испытания в течение 40 час. по ASTM-C 228-51 Т не должно быть отложений С). Только 3 марки ОР М-18, М-10 и М-21 удовлетворили одновременно всем требованиям. М-18 и М-21 — воздушнотвердеющие ОР с кианитовым заполнителем, Al_2O_3 соответственно 48,7 и 43,9%, SiO_2 46,2 и 50,2%; М-10 обычный с муллитовым заполнителем, Al_2O_3 54,7%, SiO_2 40,9%. В. Злочевский

71516. Пропитка металлами изделий из карбида кремния. Новиков А. Н., Огнеупоры, 1957, № 12, 557—562

Изложены результаты исследований по пропитке изделий (ПИ) из SiC металлами в газовой фазе в электрич. печи сопротивления при т-ре ~ 2200°. Из 16 опробований материалов положительные результаты по ПИ из SiC получены при использовании металлич. Si, Al, Cu и B или их окислов. Установлена зависимость ПИ из SiC металлами в газовой фазе от разности между т-рами кипения металла и активного состояния SiC (2200°). Приведены свойства изделий из SiC, пропитанных металлич. Si: об. в. 2,8—3,2 *г/см³*, кажущаяся пористость 0—4%, $\sigma_{сж}$ 40—90, $\sigma_{из}$ 10—42, $\sigma_{разр}$ 2,4—7,9 *кг/мм²*. Если для ПИ использовать воздушно-сухой сырец вместо рекристаллизованных или обожженных изделий из SiC, то после ПИ металлами в газовой фазе получаются равноценные по свойствам изделия. На этом основании рекомендовано применять для ПИ воздушно-сухой сырец из SiC. А. Н.

71517 К. Определение прочности фарфора на растяжение. Постановка проблемы и методика. Бьёрклунд (Bestämning av porslins dragnållfasthet. Problem och metoder. Björklund Kjell. Chalmers tekn. högskol. handl., 1958, № 193, 78 s., ill.) (шведск.; рез. англ.)

71518 П. Тепловая обработка керамических материалов. Шарф (Heat treatment of ceramic materials. Scharf Herbert) [Maschinenfabrik Augsburg-Nurnberg A.-G.]. Пат. США 2779082, 29.01.57

Механические свойства керамич. материалов зависят от их кристаллич. структуры, которую можно изменять тепловой обработкой. Рекомендуется керамич. материалы подвергать тепловой обработке — вторичному нагреванию их до т-ры ниже т-ры размягчения и затем быстрому охлаждению. Так, при медленном нагревании в течение 6 час. керамич. материала, состоящего из 70% стеатита и 30% SiC, до 1150° и выдержке при этой т-ре в течение 1 часа производится его быстрое охлаждение до 800°. В результате такой обработки $\sigma_{разр}$ материала с 3 *кг/мм²* возрастает до 5,5 *кг/мм²* и соответственно снижается хрупкость. С. Туманов

71519 П. Производство кислотоупорной посуды. Хирабаяси Масахира [Такуми Йосинао]. Японск. пат. 3286, 4.05.56

Порошок кокасэки (японская разновидность пемзы) или пемзы (75 вес. ч.) смешивают с каким-либо волокном, напр., стеклянным, шлаковым или асбестом (25 вес. ч.). К полученной смеси добавляют силикат Na (~35 вес. ч.), все это замешивают до получения однородной массы и формуют. После затвердевания изделие помещают в р-р разведенной к-ты (напр., 20%-ный р-р HCl) и подогревают, затем промывают водой и просушивают. После сушки поверхность готового изделия покрывают или пропитывают асфальтом, пеком, парафином или каким-либо другим кислотоупорным материалом. В. Зломанов

71520 П. Керамическая масса, обладающая высокой термостойкостью. Харман, Леннон (Ceramic composition having thermal shock resistance. Harman Cameron G., Lennon John W.), [Cambridge Tile Manufacturing Co.]. Пат. США 2776896, 8.01.57

Высокая термостойкость чистого $TiO_2 \cdot Al_2O_3$ (I) объясняется его низким и даже отрицательным коэф. теплового расширения (КР) до ~ 600°. Однако, чистый I при длительном нагревании разлагается на Al_2O_3 и TiO_2, причем КР резко увеличивается и термостойкость падает; кроме того, I обладает недостаточной механич. прочностью. Патент обеспечивает стабилизацию I, предотвращающую его разложение при нагревании и сохраняющей низкий КР и высокую термостойкость масс на основе I. Это достигается заменой части I на $TiO_2 \cdot Fe_2O_3$ (II) за счет р-ции в твердой фазе, при которой структура I остается неизменной, меняются лишь параметры решетки. Вместо II можно также вводить MgO, SiO_2 или их комбинации, без Fe_2O_3 или с Fe_2O_3. Добавка к стабилизированному I глины и талька повышает его прочность, не изменяя заметным образом низкого КР. Для получения I, термостойкого при т-рах >930°, смесь из I, Fe_2O_3 и TiO_2 взятых в соотношении от 1 до 50 мол.% от II обжигают при 1320°. В. Злочевский

71521 П. Изделия, содержащие карбид кремния, и метод их изготовления. Суэнцел (Siliziumkarbidhaltiger Werkstoff und Verfahren zu dessen Herstellung. Swentzel John Paul) [The Carborundum Co.]. Швейц. пат. 316401, 30.11.56

Метод изготовления огнеупорных изделий, содержащих SiC, заключается в следующем: SiC определенного зернового состава смешивают с молотым металлич. Si, содержащим в виде примесей Fe, Cr, Al, Ca ~ 2%, с зернами <0,074 *мм* в кол-ве ⩾ 5%, сухим лигнином и гелем бентонита; изделия подвергают прессованию на гидравлич. прессе под давл. 400—500 *кг/см²* (или отливают в гипсовых формах из разжиженной массы в виде шликера), высушивают и подвергают сначала окислительному обжигу до 900°, а затем обжигу в атмосфере сухого N_2 при 1300—1400° с выдержкой 7—12 час. Нитрирование можно вести в среде NH_3, смеси $N_2 + H_2$ и в засыпке смеси кокса с кварцевым песком, где O_2 воздуха образует СО. В ре-

результате образования Si_3N_4 вес изделий увеличивается на 55—60% по отношению к весу содержащегося в шихте Si, а изделия приобретают высокие прочность, термич. стойкость и устойчивость к коррозии. После обжига изделий при 1350° $\sigma_{сж}$ 535 *кг/см²*; плиты размером 370 × 400 × 25 *мм* выдерживают многократное нагревание до 600° со скоростью ~600 *град/час*. После службы в окислительной атмосфере при 1300° вес плит в течение 21 суток возрастал на 4,5%, во второе 21 сутки на 0,23%, после чего стабилизировался. Описанным методом можно изготовлять изделия различных форм и назначений, разной структуры, в том числе высокопористые, за счет выгорающих и газообразующих материалов с добавками шпинели, муллита.

Н. Згонник

71522 П. **Абразивные изделия. Ван-Ормер, Ост** (Abrasive article. Van Ormer William K., Aust Joseph B.) [The Carborundum Co.]. Пат. США 2770928, 20.11.56

Способ изготовления гибких кругов и бесконечных лент со сравнительно толстым абразивным слоем заключается в том, что на тканевую или специально намотанную основу, пропитанную резиной или упругим латексом, наносится анкерный слой, состоящий из нитей сизаля, найлона или другого волокнистого материала спец. плетения, плотно удерживающий отдельные, выступающие торчком нити (напоминающие редкую щетку), между которыми и несколько выше наносится абразивный слой на фенольной и других смолах. Для придания гибкости инструменту в абразивном слое делаются разрезы, перпендикулярные его основе.

Н. Згонник

71523 П. **Процесс производства абразивных изделий. Килерик** (Process for making abrasive article. Keeleric George F.). Пат. США 2785060, 12.03.57

Предлагаемый метод произ-ва абразивных инструментов (АИ) заключается в следующем: а) алмазный порошок смешивают с порошком растворимой в воде соли (напр., NaCl) в соотношении (10—50) : (90—50) объемн. ч.; б) поверхность листа или материи покрывают нерастворимым в воде клеем и на него насыпают тончайший слой смеси; в) после приклеивания смеси к листу его погружают в воду, соль растворяется; г) поверхность АИ гальванически покрывают слоем металлич. Cu, Ni или Fe; д) удаляют лист или материю; е) слегка протравливают металлич. покрытие, чтобы зерна алмаза слегка выдавливались из слоя металла. Полученный АИ может быть приклеен или припаян к поверхности абразивного диска или других АИ.

Н. Згонник

71524 П. **Твердые смеси для покрытий и метод их нанесения. Росхейм, Елинек** (Hard coated composite and method of forming. Rossheim David B., Jelinek Ulrich) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2755199, 17.07.56

Для повышения прочности и твердости поверхности деталей и инструментов из черных металлов при нагревах до 1100° предлагаются для них покрытия (П), состоящие из тонкодисперсных (≤20 μ) электропроводных материалов: карбидов, нитридов или боридов металлов, имеющих т. пл. 1650° (напр., TaC, HfC, ZrC, …C, TiC и нитридов Nb, Ta, V и др.), применяющихся в виде связки, и высокоогнеупорного наполнителя типа Al_2O_3 с зерном ~0,8 *мм*. П наносится путем набивки под давл. 55—65 *кг/см²* с последующим пропусканием через массу электрич. тока напряжением …—2 *в*, силой тока 90—110 *а* в течение 0,25—0,3 сек. В результате получается монолитное П толщиной …—0,8 *мм*, плотно связанное с основным металлом. Приведен эскиз механич. приспособления для нанесения П.

Н. Згонник

71525 П. **Способ и оборудование для приготовления глиняного шликера. Вильямсон** (Process and apparatus for forming clay slip. Williamson John T.) [Thiele Kaolin Co.]. Пат. США 2789772, 23.04.57

Предлагается готовить шликер (Ш) при помощи высокопроизводительного, переносного дезинтегратора-смесителя (ДС) непосредственно на карьере и транспортировать Ш к месту потребления по трубопроводу. Описываются принцип действия и конструкция ДС, работающего по мокрому способу на противотоке воды и глины с применением хим. диспергирующих добавок; такой ДС обладает в 2—4 раза более высокой производительностью, чем существующие типы смесителей; получаемый в нем Ш содержит ~50% воды затворения и обладает достаточной текучестью для перекачки по трубопроводу на дальние расстояния, без осаждения твердой фазы. Для достижения этого дезинтегратор снабжен по периферии ножами такой конструкции, которые подобно токарному резцу режут поступающую в него глину. Наличие противотока воды и глины в смесителе, в сочетании с быстровращающимся дезинтегратором, создает бурное вихревое движение, благодаря чему осуществляется непрерывный процесс тщательного смешения глины с водой и диспергирующими добавками. Полученный Ш пропускается в ДС через относительно крупное сито с расстоянием между осями ячеек 3,2—6,4 *мм*, однако, благодаря наличию в сите промывающего потока, в сочетании с вихревым движением в смесительной камере, через сито проходят только очень тонкие фракции глины, а более тяжелые всасываются обратно к центру и снова подаются в дезинтегратор. В результате этого содержание грубых частиц в Ш составляет ~1% от суммарного содержания твердых фракций, т. е. меньше, чем в Ш, полученных другими способами. Содержание грубых, неглинистых включений в Ш может иногда достигать 10—15%; эти включения и крупные фракции глины в дальнейшем удаляют из Ш в классификаторах. Применение относительно крупного сита вызывается необходимостью исключить попадание в смесительную камеру таких включений, как песок или кварц. Подача воды и глины в ДС регулируется с таким расчетом, чтобы содержание твердой фазы в Ш составляло 40—45%, однако удовлетворительные результаты достигаются и при 50%.

В. Злочевский

См. также: Автоматизация в керамич. пром-сти 71106. Регулирование в печах периодич. действия с нижней тягой 71107. Материалы конференции по физике диэлектриков 69929. Фазовый переход в системе $Li_2O - Fe_2O_3$ 70036. Электрич. и рентгенографич. исследов. системы $BaTiO_3$—$BaZrO_3$ 70044

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

71526. **Зависимость между тонкой структурой и механико-акустическими свойствами простых силикатных стекол. I. Дег** (Zusammenhang zwischen Feinbau und mechanisch-akustischen Eigenschaften einfacher Silikatgläser. I. Auszug aus der Diss. Deeg Emil), Glastechn. Ber., 1958, 31, № 1, 1—9 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведен литературный обзор исследований механико-акустич. свойств силикатных стекол (С) в зависимости от их констант упругости, степени однородности, способа охлаждения, структуры, а также от упругого и термич. последействия. Сообщается о за-

висимости модуля Юнга С от предварительной тепловой обработки, т-ры и хим. состава. Величина упругого последействия определяется функцией: $e = ae_0$, где e — отклонение частиц от первоначального равновесного положения к определенному моменту времени после прекращения действия нагрузки, e_0 — начальное отклонение от состояния покоя, a — зависит от природы С и длительности нагружения и всегда меньше для С, содержащих один тип щелочей. Добавка CaO и BaO уменьшает упругое последействие; a для калиевых С меньше, чем для натриевых. Исследовалось влияние скорости охлаждения на внутреннее трение С. Установлено, что измеренная при комнатной т-ре величина затухания колебаний у закаленных С меньше, чем у отожженных. Изучалось влияние рентгеновского облучения исследуемых образцов С на величину затухания колебаний в них. После облучения в течение 2 мин. величина затухания увеличивалась на 75%, после 20 час. эта величина снова уменьшалась до первоначального значения. В результате большого числа исследований установлено, что С при комнатной т-ре обнаруживают пластич. течение даже под действием собственного веса. Сообщается о попытках различных авторов объяснить упругое последействие структурными изменениями, в основе которых лежит идея о перемещении и взаимном обмене местами между отдельными частицами внутри С. Представления с помощью моделей структуры С приводят к предположению о том, что внутри кремнеземистого каркаса содержатся более или менее упорядоченные области в виде мозаики, содержащие посторонние катионы. Тот факт, что положение интервала превращения С сильно зависит от скорости замораживания их, свидетельствует о том, что характер связей между стеклообразующими окислами зависит от условий охлаждения С. Термич. и механич. поведение аморфных твердых тел объясняют процессом обмена местами между частицами. На основе этих представлений можно объяснить различные свойства С и кристаллов, напр. плавление кристаллов, постепенное размягчение С, относительно хорошую теплопроводность кристаллов и плохую — С, малую температурную зависимость прочности на разрыв и текучести кристаллов, сильную зависимость от т-ры диэлектрич. потерь С и др. А. Бережной

71527. Влияние степени химической неоднородности стекломассы на кристаллизационные свойства стекла. Сообщение 2. Ботвинкин О. К., Камцева Л. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 38, 18—37

Изучалась зависимость кристаллизационных свойств стекол (С) от хим. неоднородности (ХН) стекломассы и от изменений составов С за счет замены одних компонентов другими. Получены С с различной степенью ХН. С высокой степени однородности в интервале 2,2° получены при часовом перемешивании; удлинение продолжительности варки до 6 час. не позволило достичь более высокой однородности, чем характеризуемая интервалом т-ры 5°. При смешении 2 С разного состава ХН смешанного С вызывается присутствием как тяжелых, так и легких составляющих. Для промышленных С допустима степень ХН в интервале т-р до 5°, при которой изменение скорости кристаллизации составило 0,7 μ/*мин*; т-ра верхнего предела кристаллизации не изменялась. ХН стекол выше 5° приводит к заруханию массы в производственных условиях. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 29584. И. Михайлова

71528. Исследование сырья для стекольной промышленности Болгарии — песка и известняка. Кристанова (Изследване върху българските стъкларски суровини пясък и варовик. Кристанова Л.), Изв. хим. ин-т, Бълг. АН, 1957, 5, 273—28[illegible] (болг.; рез. русск., нем.)

Дан хим. состав песка и известняка. Приведены результаты гранулометрич., минералогич. и других исследований песка из различных месторождений. Результаты дают полное представление о болгарском сырье для стекольной пром-сти. Автор рекомендует производить обогащение исследованных песков.

Из резюме автора

71529. Изучение облагораживания песков из Миорканъ и Шикевицы. Орэшану, Цибуляк (Studiul înnobilării nisipurilor de la Miorcani şi Şicheviţa. Orăşanu Julieta, Tibuleac E.), II—a Conf. tehn.— ştiinţ. a ind. uşoare. Piele.— Cauciuc.— Sticla. [Bucureşti], ASIT, 1957, 212—218 (рум.)

71530. Практика применения сульфата аммония как ускорителя варки стекла. Энгвер Е. А., Катаева Г. В., Орлова М. П., Стекло и керамика, 1958, № 2, 6—7

Результаты лабор. испытаний, выявивших влияние $(NH_4)_2SO_4$ на скорость варки стекла (С) (см. также РЖХим, 1958, 2021), проверялись в заводских условиях. Опытное С состава (в %): SiO_2 71,8, Al_2O_3 1,7, Fe_2O_3 0,06, CaO 7,24, MgO 3,7, Na_2O 15,0, SO_3 0,5 варилось на з-де «Пролетарий» в ванной печи. Соотношение кол-в Na_2O, вводимых в шихту (Ш) с содой и сульфатом, 90 : 10. Влажность Ш не превышала 0,5%. Обратный бой вводился в кол-ве 20—25%. До введения в Ш $(NH_4)_2SO_4$ варка С протекала напряженно. Из 5 машин только одна давала технич. С. Содержание в Ш 0,15% F не влияло на ускорение варки С. При введении в Ш $(NH_4)_2SO_4$ его кол-во постепенно увеличивали на 1% через каждые 4—10 дней с доведением его до 3% от веса Ш. Введение в Ш $(NH_4)_2SO_4$ улучшило процесс варки, а при кол-ве 3% у 5-й пары горелок получалось чистое от пены зеркало стекла; улучшилось осветление стекломассы; из 5 машин 3 давали годное технич. С. Из приведенных показателей работы системы до и после введения $(NH_4)_2SO_4$ видно, что среднесуточная производительность системы в пересчете на условно-одинарное С возросла на 13%, а кол-во С I сорта повысилось до 92,4% вместо 79,3%. $(NH_4)_2SO_4$ как эффективный ускоритель варки С рекомендуется для широкого применения на стекольных з-дах. И. Михайлова

71531. Новый метод подбора огнеупоров к стеклу. Дунаев В. Г., Литваковский А. А., Стекло и керамика, 1958, № 3, 13—16

В зависимости от условий огнеупоры (О) играют роль положительных или отрицательных электродов в системе О — стекло (С). Это приводит к различному ходу коррозии: если О является в коррозионном элементе катодом, то он разрушается значительно медленнее, чем будучи анодом. Э. д. с. на границе раздела показывает, что большей разности потенциалов соответствует большая интенсивность коррозии. Изучалась зависимость э. д. с. в системе Pt — C — O — Pt от состава О при постоянном составе С. Описана методика проведения опытов и приведены результаты определения э. д. с. в указанной системе при 1290°. Данный метод позволяет быстро определять в лабор. условиях относительную склонность различных О к хим. взаимодействию со С определенного состава, а также облегчает подбор О к разным расплавам. Практич. максим. инертными по отношению к определенному расплаву являются О, имеющие на контакте с последним при высокой т-ре положительную полярность при миним. величине э. д. с., измеряемой в цепи Pt—O—C—Pt. Существующие лучшие О дают в тех же условиях испытания э. д. с. в пределах от +0,4 до +0,7 *в*, а менее стойкие до +1,0 *в* и более.

И. Михайлова

71532. **Исследование на моделях влияния эксплуатации и конструкции стекловаренных печей на потоки стекломассы.** **Крушевский** (A study, on models, of the effects of operation and design on the glass flow in tank furnaces. Kruszewski S.), J. Soc. Glass Technol., 1957, 41, № 201, T259—T275 (англ.)

На прозрачной модели, подобной ванной стекловаренной печи с протоком и выполненной в масштабе 1:20, исследовалось влияние распределения т-р по длине ванной печи и по вертикали, охлаждения боковых стенок, скорости варки, глубины печи, местоположения протока и других факторов на характер распределения и скорость потоков стекломассы (ПС) производственной печи. В качестве моделирующей жидкости был использован полимер фенола. Целью опытов по моделированию был выбор такой конструкции печи и условий ее работы, которые бы обеспечивали наиболее длительное пребывание стекломассы в конце зоны варки и при которых главный ПС в этой зоне проходил бы вблизи поверхности, т. е. в области максим. т-р. Установлено, что производительность печи ограничена не процессом варки, а скоростью осветления, являющейся функцией времени и т-ры. Измерялось время пребывания передней части ПС в каждой секции и высота прохождения ПС, а также т-ра и вязкость жидкости на различных уровнях от поверхности ее. ПС, вертикальные и продольные градиенты и распределение т-р создавались искусств. электроподогревом. Картины ПС наблюдались посредством введения в модельную жидкость красителя. Исследовалось влияние местонахождения температурного максимума на ПС., который располагался на расстояниях, соответствовавших 3,0; 4,6; 6,4 и 8,2 *м* от передней стены загрузочного кармана стекловаренной печи, имевшей длину варочной части, равную 9,1 *м*. Опытами показано, что коэф. осветления для 10-й секции конца варочной зоны, в которой расположен $t_{макс}$, составлял 40% от суммарного его значения для всех 10 секций варочной части, т. е. почти половина всего процесса осветления имеет место в непосредственной близости от $t_{макс}$. Изучалось влияние протока размером 30 × 46 *см*, располагавшегося на одном уровне с дном, а также выше и ниже его на 30,5 *см*. Поперечные ПС, опускавшиеся вниз у боковых стен и двигавшиеся далее по дну к протоку, были наиболее ярко выражены при заглубленном протоке и очень слабо при высоком расположении его. Установлено, что высокое расположение протока наименее благоприятно для осветления, так как способствует легкому проникновению непровара в выработочную часть. Наилучшие результаты по осветлению получены в случае заглубленного протока, однако здесь должны быть приняты меры предосторожности во избежание возникновения сильных поперечных ПС в результате чрезмерного охлаждения боковых стен. Обсуждаются преимущества и недостатки метода моделирования при применении его к изучению ПС в промышленных стекловаренных печах. А. Бережной

71533. **Искусственное охлаждение верхнего ряда брусьев ванной печи.** **Козьмин М. И.**, Стекло и керамика, 1958, № 3, 9—13

Для предотвращения преждевременного износа верхней части огнеупорных брусьев в кладке бассейна предложена конструкция ванной печи с искусств. охлаждением стеновых брусьев. Особенностью конструкции является металлич. козырек (К) на наружной поверхности первого ряда стеновых брусьев, охлаждаемых воздухом. Такое устройство позволило поднять уровень стекломассы (С) в ванне на 50—100 *мм* выше верхней поверхности первого ряда стеновых брусьев и предохранить их от воздействия С (приведен состав стекла; $Na_2CO_3 : Na_2SO_4 = 95 : 5\%$). Ванная печь проработала кампанию 16 месяцев и 20 суток. Технико-экономич. показатели системы на протяжении всей кампании печи были хорошими. Получено 80—90% С 1 сорта. Муллитовые брусья (МБ) на уровне К имели по высоте одинаковую степень разрушения. Подсчитано, что от разрушения одного МБ на участке с К в С переходит за месяц 2,42 *кг* огнеупора; на участке с обычной кладкой 3,43 *кг*. К оставался в хорошем состоянии. Было проведено 3 кампании печи с К. После каждой кампании несколько изменялось расположение К. В результате эксперимента можно предположить, что при варке С на сульфатно-содовой шихте применение К позволит удлинить кампанию печи в 1,5 раза, значительно снизить коррозию бруса и улучшить качество С. Рекомендуется устанавливать К по всей длине П, а для кладки верхнего ряда стен бассейна в районе К применять высокоглиноземистый, каолиновый и шамотный огнеупоры. И. Михайлова

71534. **Ремонты ванной печи.** **Баллингер** (Glass furnace repairs. Ballinger Clinton), Glass Ind., 1957, 38, № 12, 691 (англ.)

Описаны организация и порядок проведения капитального ремонта ванной стекловаренной печи емкостью в несколько сотен тонн стекломассы, а также меры по технике безопасности во время ремонта.

А. Бережной

71535. **Продолжение опытов с горшковыми печами.** **Бруштик** (Další zkušenosti s pánvovými pecemi. Bruštík Jan), Sklář a keramik, 1958, 8, № 1, 23—24 (чешск.)

Описана временная реконструкция 12-горшковой стекловаренной печи на 6-горшковую, затем на 8-горшковую и, наконец, доведение ее до полной мощности на стекольном з-де Květná (Чехословакия) в соответствии с ростом производственной программы з-да. Реконструкция была проведена путем устройства в печи временных перегородок и дала хорошие результаты, в частности повышение стойкости горшков с 8 до 12 недель.

С. Глебов

71536. **Формы из керамических масс для формовки стекла выдуванием.** **Цибуляк** (Forme din mase ceramice pentru fasonarea sticlei prin suflare. Tibuleac Er.), II-a Consf. tehn-ştiinţ. a ind. uşoare. Piele.-Cauciuc.-Sticla. [Bucureşti], ASIT, 1957, 178—182 (рум.)

71537. **Теоретические предпосылки шлифовки стекла (теория Престона).** **Фандерлик** (Theoretické předpoklady broušení skla (Theorie Prestonova). Fanderlik Milota), Sklář a keramik, 1957, 8, № 2, 36—37 (чешск.)

Рассмотрена теория шлифовки стекла, разработанная Престоном. Под влиянием давления твердого шара или скольжения иглы на поверхности (П) стекла появляются «цепные» или «каскадные» трещины, глубина и расположение которых зависят от давления твердого тела, направления его движения и ширины борозды. Рассмотрено также действие режущего алмаза и стального колесика на П стекла и образование при этом «подповерхностных» трещин и поверхностного надреза. В процессе шлифовки стекла образуются трещины всех указанных видов. Из теоретич. предпосылок Престона вытекает, что возникновение трещин зависит не от остроганности абразивного материала, а только от давления и скорости его передвижения по П стекла. Это было доказано на опыте Качаловым, который повысил производительность шлифовального конвейера для стекла увеличением нагрузки головок и усилением подачи абразива под шлифовальные планки. Имеется принципиальное различие между процессом шлифования и полировки стекла. В процессе шлифовки происходит механич. удаление стекла, а в про-

цессе полировки наряду с этим используются явления набухания, гидролиза и других хим. изменений П стекла. С. Глебов

71538. Механические теории полировки стекла, взгляды Клемма, Смекала и Брюхе-Поппа. Фандерлик (Mechanické teorie leštění skla, názory Klemmovy, Smekalovy a Brüche-Poppovy. Fanderlik Milota), Sklář a keramik, 1958, 8, № 4, 100—101 (чешск.)

71539. Новый полировочный материал полирит. Гёц (Nový lešticí prostředek Polirit. Götz Jiří), Sklář a keramik, 1958, 8, № 1, 9 (чешск.)

Описаны результаты опытов использования в научном ин-те бытового стекла и ювелирного дела (Яблонец, Чехословакия) импортного материала (из СССР) «полирит» (РЖХим, 1957, 27634) для шлифовки стекла (ШС). Хим. состав полирита (в вес.%): CeO_2 47,32, окислов редких земель (La, Pr, Nd) 47,27, Al_2O_3 2,21, SiO_2 0,16, Fe_2O_3 0,77, CaO 0,42, MgO 0,17. Проведенными опытами по ШС установлено, что оптимальная т-ра обжига полирита должна быть 1100°. При уд. весе суспензии 1,1 шлифующая способность полирита в 2—2,5 раз больше, чем у крокуса; его применение при ШС (в кол-ве 0,43 *кг* на 1 *м*²) повышает производительность шлифующих машин на 7—11% и позволяет ускорить ход конвейера на 15%; качестве ШС улучшается, выход зеркального стекла 1 сорта увеличивается в несколько раз. С. Глебов

71540. Оптическая оценка шлифованной и полированной поверхности. Шольц (Optická definice broušeného a leštěného povrchu. Šolc Ivan), Sklář a keramik, 1958, 8, № 2, 45—47 (чешск.)

Рассмотрены оптич. параметры шлифованной и полированной поверхности (П), определяющие отражение и преломление или рассеяние ею пучка световых лучей, падающих вертикально или наклонно. Степень полировки может быть оценена 6 параметрами: волнистостью (Δ_1), размером местных дефектов или включений (*a*), глубиной микротрещин (*b*), шириной выемок (*c*), длиной выступов (*d*) и углом наклона граней выемок (τ); первые 5 параметров зависят от длины волны света, падающего на П. Для определения Δ_1 обычно пользуются интерференционными методами; чувствительность этих методов тем больше, чем короче волна света. Максимально допустимое значение для оптич. стекла: $\Delta_1/\lambda = 0{,}1$—0,2, где λ — длина волны света. Рассмотрено влияние прочих параметров на качество П оптич. стекла и на его отражательную способность в зависимости от способов полировки П и длины световых лучей. Одна и та же П в разных условиях освещения может казаться зеркально-гладкой или матовой. На оптич. свойства П большое влияние оказывает степень закалки стекла: для УФ-лучей с наиболее короткой длиной волны закалка должна быть наиболее мягкой. Большое значение имеет состояние поверхностной пленки на П оптич. стекла. С. Глебов

71541. Электрономикроскопическое исследование при полировке стекла. Часть II. Брюхе, Поппа (Elektronenmikroskopische Studie zum Polieren von Glas. Teil II. Brüche Ernst, Poppa Helmut), Silikattechnik, 1957, 8, № 12, 516—519 (нем.; рез. русск., англ.)

В соответствии с представлениями Гребенщикова и Качалова подчеркивается важность хим. процессов при полировке стекла (С) водн. суспензиями крокуса. Основным важным процессом при полировке является непрерывный съем и унос частичек С до полного удаления трещиноватого подслоя. В отличие от металлов, у которых поверхностные трещины ориентированы в направлении движения полирующего тела и испытывают пластич. деформацию, С при полировке ведет себя как гомог. в-во. В подтверждение своих взглядов авторы приводят результаты опытов, в которых они подвергли огненно-полированную поверхность С натиранию алмазной пастой с размером зерен 1—3 μ. При этом наблюдалась пластич. деформация поверхностного слоя С и структура, напоминавшая поверхность полированного металла и содержавшая много неполированных углублений. Эти опыты подтверждают первостепенное значение хим., а не физ. процессов при полировке стекла. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 26345. А. Бережной

71542. Наблюдения за процессом резки стекла алмазом. Орд (Observations on glass cutting by diamond. Ord P. R.), J. Soc. Glass Technol., 1957, 41, № 201, T245—T258 (англ.)

Основным требованием при резке стекла является получение вертикальной трещины, отдельные стадии образования которой подвергались изучению. Главным препятствием для получения чистого надреза является возникновение более или менее горизонтально направленных трещин, которые приводят к разрушению краев на мелкие осколки, а в некоторых случаях затрудняют образование вертикальной трещины. Когда гребень алмаза приходит в соприкосновение с поверхностью стекла, то приложенные силы давления заставляют стекло принимать форму этого гребня, так что участки поверхности стекла, примыкающие непосредственно к алмазу, увеличиваются в размерах, испытывая действие напряжений растяжения; когда напряжения достигают предела прочности стекла, вблизи вершины гребня возникают две косые, расходящиеся в противоположные стороны трещины, и напряжения растяжения ослабевают. Стекло испытывает очень высокое давление, при этом в результате трения выделяется большое кол-во тепла и поверхностный слой под алмазом становится пластич. и течет под его гранями, выдавливаясь в вершину трещины. В стекле возникают постоянные напряжения, стремящиеся раздвинуть его поверхность кнаружи в противоположные стороны от первоначальной плоскости надреза. Исследовалось влияние угла резания на качество получающейся трещины. Установлено, что оптимальный угол резания равен 6° и должен выдерживаться с большой точностью в пределах ±$^1/_2$°. При ме́ньших углах резания не образуется достаточно глубокой трещины, при бо́льших углах — возникают осколки, и края трещины получаются рваными. Величина угла заднего скоса алмаза, со стороны которого стекло уходит из-под режущей кромки его, определяет два наиболее важных фактора при резке: 1) действительное значение оптимального угла резания и 2) направление проникновения трещины в стекло. Установлено, что отклонение алмаза вправо или влево от правильного положения на 1° изменяет направление трещины на 40°. Оптимальное значение угла при вершине между боковыми гранями алмаза равно 130—125°, при этом биссектриса этого угла должна быть перпендикулярна поверхности стекла с точностью ±$^1/_2$°. Алмаз должен так устанавливаться в оправе, чтобы его режущая кромка была параллельна направлению движения стекла или самого алмаза во время резки. А. Бережной

71543. Анализ картины разрушения листового стекла. Иебсен-Марведель (Analyse eines Bruchbildes von Flachglas. Jebsen-Marwedel Hans), Glastechn. Ber., 1958, 31, № 3, 93—94 (нем.)

Причину разрушения листового стекла можно определить по конфигурации трещин. Особенно трудно это сделать в том случае, если трещины вызываются внутренними напряжениями. Прежде всего следует определить, из какой точки начинается трещина. Автор приводит ряд примеров определения начала разрушения с соответствующими иллюстрациями. В. Ришина

71544. Теплоизоляционные свойства сдвоенного стекла. Недомлел, Рак (Tepelné isolační vlast-

nosti dvojskla. (Výpočet koeficientu průchodu tepla). Nedomlel František, Rak Milan), Sklář a keramik, 1958, 8, № 1, 5—7 (чешск.)

Приведен способ расчета теплопотерь через две стенки из стекла (С) (для холодильников) толщиной по 5 *мм* с воздушным промежутком между ними 10 *мм*; С заделаны в бруски 10 × 10 *мм* из пластмассы. При т-ре внутри холодильника —10° и т-ре помещения 20° коэф. теплопроводности сдвоенного С $K = 3{,}03$ *ккал/м² град. час*. Вес 1 *м²* стенки из сдвоенного С 25 *кг*; вес эквивалентной (по коэф. *K*) стенки из цельного С 525 *кг*, толщина эквивалентной стенки из цельного С 210 *мм*. С. Глебов

71545. **О коррозии оптического стекла в приборах под действием атмосферных агентов. Минарж** (Výklad atmosférické korose optického skla v přístrojích. Minář S.), Jemná mech. a opt., 1957, 2, № 3, 79—83 (чешск.)

Приведены результаты опытов автора по изучению коррозии (К) оптич. стекол (ОС) в условиях влажной атмосферы (А) и слабых р-ров к-т. Основной причиной атмосферной К ОС является внедрение водяного пара в поры кремне-кислородного скелета поверхностной пленки, где он нарушает ионные связи между кислородом и катионами металлов; это приводит к гидролизу стекла и замене связей O=Me связями O=H или $O{=}H_3O^+$. Наиболее гидрофильными (гигроскопичными) являются ОС со щел. катионами; наименее гидрофильны свинцовые и борные ОС. Однако последние менее стойки против действия слабокислых газов и жидкостей. Приведены электрономикрофотографии (× 20 000) ОС, подвергшихся атмосферной К в течение 3 лет. Опыты автора показали, что щел. ОС АА быстро покрывается корродирующим налетом влаги А, а на баритовом ВаК4 и на свинцовом F2 в тех же условиях (относительная влажность 80%, 50 ± 1°) налета не обнаруживается. Описана методика, принятая в СССР для испытания стойкости ОС против образования налета гигроскопич. влаги и против помутнения под действием слабых к-т (ГОСТ 3514-51). Для борьбы с образованием налетов гигроскопич. влаги на ОС рекомендуется использование в оптич. приборах ОС, стойких против налетов влаги, и защита полированной поверхности ОС при помощи гидрофобных покрытий. Пред. сообщение см. РЖХим, 1958, 36604. С. Глебов

71546. **Электронномикроскопическое исследование стеклянных нитей. Кун, Шиммель** (Elektronenmikroskopische Untersuchung von Glasfäden. Kuhn Peter, Schimmel Gerhard), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 11, 463—470 (нем.; рез. англ., франц.)

Очень тонкие стеклянные нити (СН) исследовались непосредственно в электронном микроскопе (ЭМ) без применения реплик. Благодаря поглощению электронов СН и выделению в последних большого кол-ва тепла получаются очень тонкие СН (из кварцевого стекла диам. 15 А), которые легко поддаются наблюдению в ЭМ. Описаны способы приготовления образцов и методика исследования кварцевых нитей и СН из технич. (натриево-кальциево-боросиликатного) и свинцового стекла. В технич. стеклах можно обнаружить очень тонкую негомогенность; в отдельных стеклах наблюдалось разделение фаз; особенно это проявлялось в селеновом и свинцовом стеклах (в первом — в виде интенсивного выделения газа и металлич. селена). Свежевытянутые СН обладают большей склонностью к разделению на фазы, чем давно вытянутые нити; но уже после 12 час. наблюдается стабилизация процесса. Характер разделения на фазы зависит от состава стекла. С. Иофе

71547. **Стекловолокно — универсальный тепло- и звукоизоляционный материал. Принципы производства, свойства и применение. Эфтимовский** (Staklena vuna-univerzalni termo i akustični izolator. Principi proizvodnje, karakteristike i primena. Eftimovski Dimitar), Kemija u industriji, 1957, 6, № 11, 337—346 (сербо-хорв.)

Даны принципы произ-ва и основные характеристики стеклянного волокна (малая теплопроводность, высокая механич. прочность, негорючесть, хим. стойкость и др.). Приведены примеры применения стекловолокна для тепловой изоляции паровых котлов, сушилок, вагонов, холодильников и строительных объектов, а также для звуковой изоляции, антикоррозионной защиты и гидроизоляции промышленных установок и строительных сооружений. Л. Седов

71548. **Исследование состава и производства боросодержащего изоляционного стеклянного волокна. Инь Чжи-вэнь, Сюе Чжи-линь, Ван Дэ-пэй, Тун Ху-сун, Чжоу Юй-хуа**, Чжунго кэсюэюань ецзинь таоцы яньцзюсо, 1957, Б, № 8, 30 стр., илл. (кит.)

71549. **Неоднородности в кварцевом стекле. Оберлис** (Inhomogenitäten in Quarzglas. Oberlies Frida), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 18, 488—489 (нем.)

С помощью электронного микроскопа изучались реплики со свежих поверхностей разлома быстро отожженных штабиков из кварцевого стекла. Вблизи осевой линии штабика обнаружены более крупные кристаллы, а у поверхности — группы мелких образований. С помощью интерференции электронов в первом случае получены интерференционные линии кварца, во втором — линии кристобалита и отдельные немногие линии тридимита. Найденные неоднородности следует рассматривать как не успевшие раствориться частицы кварца или как мельчайшие новообразования кристаллов кристобалита или тридимита, образующиеся уже при быстром отжиге. При тщательном отжиге кристаллы кварца переходят в кристобалит. Эти образования не являются структурными элементами кварцевого стекла, а представляют собой кристаллич. неоднородности. Их обнаруживание при непрямых методах исследования может привести к неправильным заключениям о наличии в кварцевом стекле структурных элементов, соответствующих кристаллич. модификациям кремнезема. См. также РЖХим, 1958, 36997. Ю. Шмидт

71550. **Стекло, содержащее более 96% SiO_2 — способ производства и применение. Беран** (Sklo s obsahem kysličníku křemičitého nad 96 procent — výrobky a použiti. Beran C. M.), Sklář a keramik, 1958, 8, № 1, 10 (чешск.)

Способ произ-ва стекла (С), содержащего > 96% SiO_2, особенностью которого является разделение к плавленому SiO_2, заключается в следующем. Сначала плавят С, отвечающее по мол. составу $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$, особенностью которого является разделение на две разные фазы при т-ре, близкой к точке размягчения С. Одна из фаз, богатая SiO_2, дает скелет будущего пористого С, другая — с преобладанием B_2O_3 и Na_2O растворима в минер. к-тах; скорость растворения ~ 1 *мм* (по толщине) за 8 час. Обработанное к-тами С имеет мельчайшие поры, соединяющиеся между собой, размерами 30—50 А; уд. поверхность 200 *м²/см³*. Такое пористое С пропускает воду (при давл. 1 *атм* 0,001 *мл/см²час*), имеет влагопоглощение на воздухе 25% и может быть использовано для изготовления бактериологич., монохроматич. и каталитич. фильтров. Если пористое С нагреть до 1000—1100°, то поры закрываются и получается С, содержащее 96—98% SiO_2, со следующими свойствами: коэф. термич. расширения $7{,}5 \cdot 10^{-7}$, т-ра размягчения 1500°, т-ра трансформации 900°, тангенс угла диэлектрич. потерь при 1 *Мгц*, при 20°—$5 \cdot 10^{-4}$, уд. сопро-

тивление немногим менее, чем у плавленого кварца, высокая кислото- и щелочеустойчивость. По всем свойствам С «Викор» немногим уступает плавленому SiO_2, а выработка его легче и дешевле. Из этого С в Чехословакии начато изготовление трубок и малых тиглей со стенками толщиной до 3 *мм*. С. Глебов

71551. Технико-экономическая оценка технического стекла. Балцар (Technicko-ekonomické zhodnocení technického skla. Balcar Vojtěch), Sklář a keramik, 1958, 8, № 2, 38—42 (чешск.)

Техническое стекло во многих случаях может заменять металлы, особенно в трубопроводах. Напр., по сравнению с чугунными стеклянные трубы (СТ) легче на 65%, требуют для своего произ-ва меньше топлива на 43%, энергии на 35%, зарплаты на 57%; производительность труда при произ-ве СТ выше на 430%, чем при произ-ве чугунных. Приведено сравнение СТ и чугунных труб с точек зрения экономич., технич. свойств и технологич. особенностей. СТ превосходят металлич. по коррозионной стойкости, гладкости стенок, малому весу, дают возможность наблюдать за течением жидкостей и за их состоянием через стенки. Из каждой 1 *т* металла получается 330 *кг* в виде труб, остальное уходит на литники, прибыль, стружки и другие отходы; из 1 *т* стекломассы получается ~ 700 *кг* СТ. Стоимость СТ вместе с арматурой и монтажом при одинаковом диаметре выше стоимости чугунных на 9%, но зато их стойкость в эксплуатации в 5 раз выше благодаря отсутствию коррозии, что обеспечивает снижение эксплуатационных расходов более чем в 3 раза. СТ обладают меньшим сопротивлением протекающим по ним жидкостям на 41% по сравнению со старыми чугунными, на 22% по сравнению с новыми чугунными и на 6,5% по сравнению со стальными трубами; благодаря этому трубопровод из СТ может иметь диам. на 20% меньше при одинаковой пропускной способности. Замена 100 *км* чугунных водопроводных труб диам. 100 *мм* на СТ дает экономию чугуна 2400 *т*, замена стальных труб СТ дает экономию 725 *т* стали. С. Глебов

71552. Опыты получения глазурей для каменного товара с костяной золой. Бирбрауэр (Steinzeug — Glasuren — Versuche mit Knochenasche. Bierbrauer Gebhard), Keram. Z., 1958, 10, № 1, 14—15 (нем.)

Проводились опыты со свинцовыми глазурями (Г). Обжиг проводили в электрич. печи при 1200°. Г подразделялись на 5 групп. I. Г, в состав которой входит полевой шпат, силикат Pb и значительное кол-во фосфата Ca. II. Г аналогична группы I со значительным кол-вом ZnO и TiO_2. III. Г состоят из фосфата Ca, силиката Pb и небольшого кол-ва каолина. IV. Г состоят из свинцового сурика, фосфата Ca и каолина. V. Г аналогичны Г группе IV с несколько измененным колич. соотношением компонентов. С этой группой Г проводились опыты получения и окрашенных Г с MnO_2, CuO и CoO. Опыты показали, что фосфат Ca может в больших кол-вах применяться в Г для каменного товара. Фосфатные Г получаются большей частью матовыми и заглушенными. Г группы IV показывают, что TiO_2 снижает матовость и заглушенность Г, но при одновременном присутствии в них ZnO и MgO заглушенность и матовость восстанавливаются. Отмечаются необычные окраски в опытах с Г группы V, которые требуют дальнейшего изучения. С. Туманов

71553. Дефекты глазури. Видимые изъяны на готовых глазурованных изделиях, их причины и предотвращение. Куре (Glaze defects. Flaws that can be seen on the finished products of glazed ware, their characterustics, causes and prevention. Kure Franz), Interceram, 1957, № 6, 34—44 (нем.)

Описаны дефекты глазурованных изделий. Для удобства их рассмотрения они классифицируются на 17 различных групп. Помимо описания каждой группы дефектов, приводятся возможные причины их возникновения и указываются средства к их устранению. С. Туманов

71554. О влиянии малых добавок B_2O_3 на некоторые свойства грунтовой эмали. Беляев Г. И., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 2, 306—308

Изучалось влияние малых добавок B_2O_3 на вязкость, поверхностное натяжение, смачивание и др. свойства безборной грунтовой эмали (Э). Исходный состав фритты (в %): SiO_2 59,4, Al_2O_3 2,5, Na_2O 22,5, CaF_2 13,0, Co_2O_3 0,6, Fe_2O_3 2,0. В шихту из расчета на 100 *г* стекла добавлялось B_2O_3 в виде х.ч. H_3BO_3 0,25, 0,5, 1, 1,5, 2,5%. Варка фритт проводилась в шамотных тиглях при т-ре 1150° в электропечи. Установлено, что малые кол-ва B_2O_3 уменьшают вязкость Э, поверхностное натяжение, улучшают смачивание Э окисленной стали и снижают окисление стали в процессе обжига покрытия. Склонность Э к кристаллизации уменьшается при добавлении 1% B_2O_3 и более. Грунтовые покрытия с добавками B_2O_3 меньше пузырят и вскипают. Добавка B_2O_3 в Э улучшают розлив, блеск и качество обожженной грунтовой эмали. И. Михайлова

71555. Определение толщины слоя эмали, нанесенной мокрым способом. Пёшман (Bestimmung der Auftragsdicke von Naßemails. Pöschmann Helmut), Silikattechnik, 1958, 9, № 2, 83—84 (нем.)

При нанесении шликера пульверизацией, а также при эмалировании изделий сложной конфигурации нельзя ограничиваться определениями толщины (Т) слоя обычными способами — погружением в шликер пластинки или цилиндра определенной поверхности или путем определения консистенции шликера. Наиболее конкретные данные получаются при непосредственном измерении Т слоя высушенного шликера. Определения производят с помощью спец. прибора — «смальтометра», который позволяет измерять Т слоя на поверхностях любой формы. Между Т высушенного слоя и Т нанесенного шликера имеется прямолинейная зависимость. Измерение Т слоя рекомендуется производить в качестве контрольной операции перед обжигом изделий, особенно при эмалировании крупной аппаратуры. М. Серебрякова

71556. Сцепление эмали и изменения структуры серого чугуна. Хаутман (Emailhaftung und Gefügeumwandlungsverhalten von Grauguß. Hauttmann A.), Mitt. Vereins Dtsch. Emailfachleute, 1957, 5, № 9, 73—78. Diskuss., 78, 79 (нем.)

При т-рах обжига эмали С образует перлитную структуру в чугуне, что сопровождается повышением твердости и увеличением кол-ва связанного С. Процесс определяется т-рой, продолжительностью нагревания, условиями охлаждения и зависит от состава чугуна. Чем ниже содержание Si, тем ниже точка превращения. Если при эмалировании обжиг эмали происходит выше точки превращения, сцепление получается плохим, как в случае чугуна с низким содержанием Si (~2,2%). Сцепление улучшается при упрочении структуры чугуна, так как при этом снижается окисляемость поверхности. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 22192. М. Серебрякова

71557. Механизация в эмалировочном производстве. Симпозиум по процессам сушки и плавлению глазури. Лиз (Mechanization in enamelling: a symposium drying and fusing. Lees T. MacPherson), Metal Finish. J., 1956, 2, № 22, 380—388 (англ.)

71558 П. Метод обогащения песка. Браун (Method of beneficiating sand. Brown Otto R.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2769540, 6.11.56

Патентуется процесс обогащения кварцево-полевошпатовых песков для стекловарения путем двухступенчатой флотации. Процесс начинается с удаления крупных фракций и оттирки железистых примазок при большой плотности пульпы, содержащей до 80% твердого в-ва; затем материал разбавляется водой, обесшламливается и обезвоживается в классификаторе. 1-я флотация, с применением флотореагентов анионного типа, позволяет удалить железистые минералы. 2-я флотация разделяет песок на кварцевую и полевошпатовую фракции. Вода после обезвоживания полевошпатовой фракции, с примесью фтористоводородной к-ты, возвращается в аппарат для оттирки. Установлено, что фтористоводородная к-та способствует флотации железосодержащих минералов. Для стекловарения может быть использована смесь кварца и полевого шпата в любых соотношениях, в зависимости от требуемого хим. состава песка. Приведены схема процесса и конц-ии флотореагентов; дан пример обогащения по предложенной схеме. Из исходного песка с содержанием 11,35% Al_2O_3 и 0,15% Fe_2O_3 получен песок для стекловарения с содержанием 7,90% Al_2O_3 и 0,051% Fe_2O_3; производительность аппаратуры 50 *т* в час.

Э. Житомирская

71559 П. Стекловаренная печь и способ обогрева. Херролд, Фаус (Glass furnace and method of heating. Herrold Gordon W., Fouse William H.) [Anchor Hocking Glass Corp.]. Пат. США 2767235, 16.10.56

Патентуется способ улучшения качества стекломассы (С) и повышения производительности ванной стекловаренной печи непрерывного действия с комбинированным газоэлектрич. обогревом, отличающийся таким расположением электродов, что по меньшей мере две пары ветвей или две фазы трехфазного тока направлены поперек бассейна печи под углом к основному потоку С и друг к другу; при этом короткие ветви каждой пары пересекаются в точке, лежащей в середине потока С, и образуют форму X, а две ветви — форму XX. Направление тока в каждой паре ветвей одинаково и в основном обратно потоку С, так что тепловой эффект каждой пары ветвей, пропорциональный квадрату силы тока, является наибольшим в середине потока С. Две ветви третьей фазы тока направлены вдоль боковых стен печи, где расположены электроды и где т-ра, скорость потоков С и износ электродов минимальны. Из 6 электродов 3 примыкают к одной боковой стенке печи, а другие 3 — к противоположной. Указанное соединение электродов и направление ветвей тока создает тепловой барьер поперек печи, препятствующий проникновению непроварившихся частиц шихты из варочной зоны в выработочную и способствующий быстрому их провару на сравнительно коротком расстоянии от загрузочного конца печи, благодаря чему удлиняется зона и время осветления, улучшается качество С и достигается повышение производительности печи на 40%. Описанное улучшение работы ванной стекловаренной печи не связано с существенным изменением ее конструкции и может быть осуществлено на любой печи вставкой электродов через ее боковые стенки.

А. Бережной

71560 П. Центрифугальная отливка стеклянных изделий. Гиффен (Centrifugal casting of glass articles. Giffen James W.) [Corning Glass Works]. Пат. США 2778162, 22.01.57

Центрифугальная отливка стеклянных изделий может производиться при вязкости стекла от 20 до 175 *пуаз* и при скорости вращения формы от 1500 до 2000 об/мин. Если форма вращается с меньшей скоростью, или вязкость стекла < 175 *пуаз*, либо вращение формы начинается после введения в нее стекломассы, то изделие может получиться закрытым с нижнего конца. При использовании стекла с вязкостью ~ 20 *пуаз* удовлетворительные изделия получаются из малых кол-в стекла (~150 *г*). При вязкости 175 *пуаз* удовлетворительные изделия получаются из 250 *г* стекла. Предлагаемый метод относится к формованию изделий трубчатой формы и состоит в вращении формы, имеющей цилиндрич. полость.

В. Мейтина

71561 П. Оптические стекла, не содержащие фтора. Вейссенберг, Унгемах (Praktisch fluorfreie optische Gläser. Weissenberg Gustav, Ungemach Otto), [Jenaer Glaswerk Schott & Gen.]. ФРГ 1008455, 31.10.57

Бесфтористые оптич. стекла состоят в основном из окислов лития и щел. металлов, из B_2O_3 и из окислов редкоземельных металлов (La_2O_3, Ta_2O_5 и Nb_2O_5). Стекла характеризуются тем, что они варятся из шихты, в которой доля La_2O_3 в весовых процентах > 55—0,84 *x*, где *x* означает долю Ta_2O_5 и Nb_2O_5, и в которой сумма весовых частей La_2O_3, Ta_2O_5, Nb_2O_5 и по меньшей мере одного окисла элементов Mg, Ca, Sr, Ba > > 70%. Оптич. стекло характеризуется тем, что смесь дополнительно содержит от 2,5 до 20% ZrO_2, причем весовая часть La_2O_3 больше, чем 55—0,84 *y*, где *y* — весовые части Ta_2O_5 и Nb_2O_5 и ZrO_2, и что сумма весовых частей La_2O_3, Ta_2O_5, Nb_2O_5, ZrO_2 и одного из окислов Mg, Ca, Sr и Ba должна быть > 70%. Стекло содержит также до 15% ZnO или CdO, причем процент La_2O_3, ZnO и CdO > 55—0,84 *z*, где *z* — содержание ZrO_2, Ta_2O_5 и Nb_2O_5, и что сумма La_2O_3, ZrO_2, Ta_2O_5, Nb_2O_5, ZnO и CdO, а также одного из окислов Mg, Ca, Zr, Ba должна быть > 70%. Стекло может содержать до 5% WO_3 и сумма всех вышеупомянутых окислов и WO_3 должна быть > 70%. В составе стекла имеются также до 5% SiO_2 и Al_2O_3 и плавни — Na_2O, K_2O, CaF_2 или Na_3AlF_6. Кроме того, в состав стекла входят также обесцвечиватели и осветители.

В. Мейтина

71562 П. Оптические борные стекла, не содержащие фтора. Вейссенберг, Унгемах (Praktisch fluorfreie optische Boratgläser. Weissenberg Gustav, Ungemach Otto) [Jenaer Glaswerk Schott & Gen.]. Пат. ФРГ 1008456, 31.10.57

Бесфтористые оптич. борные стекла с *nD* 1,75 и *nD* 2,000—0,0050 ν характеризуются тем, что она, по крайней мере, на 75% состоят из B_2O_3, La_2O_3 и ZrO_2 и одного из окислов Zn, Cd, Pb, Ge и Si. Мол. соотношение La_2O_3 к B_2O_3 составляет от 0,1 до 0,5. Стекло содержит до 10% по крайней мере одного щел.-зем. окисла, до 5% щел. окислов и до 6% окиси вольфрама.

В. Мейтина

71563 П. Способ окрашивания стекол (Procédé de coloration du verre) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1133042, 20.03.57

Предлагается окрашивать кремнеземно-щелочно-кальциевые стекла в восстановительной среде с применением в качестве окрашивающих реагентов соединений-восстановителей на базе S, либо соединений S и C или других восстановителей или Cr_2O_3 или других соединений на базе Cr_2O_3. Способ дает возможность получить всю необходимую гамму цветов и оттенков от коричневого до голубовато-зеленого и желтого регулированием кол-ва вводимых реагентов. Cr_2O_3 вводится в кол-ве 0,02—1% в зависимости от требуемой окраски и оттенка; окрашивание меняется от желтого до зеленого по мере повышения введенного кол-ва Cr_2O_3. Добавки некоторого кол-ва Fe_2O_3 или CoO (можно в виде минералов) обеспечивают в случае Fe_2O_3 коричневую окраску, CoO — голубую окраску, а в сочетании с определенным кол-вом Cr_2O_3 можно до-

биться любого оттенка этих цветов. Преимущества данного способа окрашивания кремнеземно-щелочно-кальциевых стекол: возможность перехода от одной окраски к другой без нарушения режима плавки и очистки ванны; стойкость окрашивающих в-в при т-рах плавки и возможность их введения в ванну в начале или в середине процесса плавки. Ф. Шафит

71564 П. Состав стекла. Данкан, Симор (Glass composition. Duncan James E., Seymour Samuel L.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2776900, 8.01.57

Предлагаются составы для глушеных и цветных стекол, применяемых для декоративной отделки стен зданий следующих составов (в вес.%): SiO_2 55—75, Na_2O 0—15, K_2O 0—15, общая сумма щелочей 11—21, Al_2O_3 2—12, CaO 0—10, MgO 0—12, BaO 0—12, ZnO 0—12, Sb_2O_3 0—2, As_2O_3 0—2, Au 0,0005—0,0024, Ag 0,0004—0,005, Se 0,0002—0,002, F 1—6. В качестве сырьевых материалов рекомендуется песок, полевой шпат, Na_2CO_3, $NaNO_3$, K_2CO_3, KNO_3, CaF_2, Na_2SiF_6, $AuCl_3$, $AgNO_3$, Se. В зависимости от кол-ва введенного красителя получается окраска различной интенсивности, от желтой до коричневато-рыжей. Стекло отжигается и во время охлаждения глушится, приобретая соответствующую окраску. Приводится ряд патентов по стеклам, глушенным и окрашенным золотом, селеном, серебром. В. Ришина

71565 П. Составы стекол для стекловолокна. Слейтер (Glass composition. Slayter Games) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2774675, 18.12.56

Для получения прочных стекол, устойчивых к образованию трещин и истиранию, предлагается использовать принцип сочетания компонентов с высоким и низким модулем. Для этой цели следует заменить кремнезем в микроструктуре стекла другим сеткообразователем с более высоким модулем упругости порядка $2{,}8 \cdot 10^6$—$5{,}25 \cdot 10^6$ *кг/см²*; в качестве же плавня рекомендуется применять модификатор с низким модулем упругости порядка $0{,}7 \cdot 10^6$—$1{,}05 \cdot 10^6$ *кг/см²*. Так, напр., кристаллич. глинозем обладает модулем упругости $3{,}85 \cdot 10^6$ *кг/см²*, а CaO $\sim 0{,}84 \cdot 10^6$ *кг/см²*, т. е. их модули относятся примерно как 5 : 1. При такой разности модулей стеклообразный материал обладает характеристиками таких двухфазных систем, как дерево, сталь и армированные пластики. Предлагается 19 составов стекол, пригодных для получения стеклянного волокна. Эти стекла содержат (в вес.%): 1) Al_2O_3 40—50, CaO 35—50, SnO_2 5—20; 2) Al_2O_3 44—48, CaO 37,5—45, SnO_2 10—15; 3) Al_2O_3 47,5, CaO 40, SnO_2 12,5; 4) Al_2O_3 45, CaO 42,5, SnO_2 12,5. Измеренные ультразвуковым методом модули упругости этих стекол составляли $\sim 1{,}12 \cdot 10^6$ *кг/см²* по сравнению с $0{,}7 \cdot 10^6$—$0{,}84 \cdot 10^6$ *кг/см²* для большинства обыкновенных стекол; твердость стекол по шкале Мооса равнялась соответственно 6—7 и 5—6. Большое содержание кислорода в предлагаемых стеклах способствует удержанию в них красителей в высокой степени окисления, благодаря чему стекла окрашиваются в очень яркие цвета. Вместо Al_2O_3 можно применять TiO_2 или ZrO_2, а также любые окислы металлов, обладающие модулем упругости порядка $2{,}8 \cdot 10^6$—$5{,}25 \cdot 10^6$ *кг/см²*: в качестве плавней можно применять, кроме CaO, также B_2O_3, Na_2O и другие окислы с модулем упругости $\sim 0{,}7 \cdot 10^6$—$1{,}05 \cdot 10^6$ *кг/см²*. Полагают, что SnO_2 играет роль стабилизатора, кислород которого необходим для обеспечения тетраэдрич. координации иона глинозема. SnO_2 можно заменять полностью или частично другими стабилизаторами, напр. окислами Pb, Sb, As, In, Bi, Te, Se, или такими окислителями, как нитраты или сульфаты Ca, Al, Sn, NH_4. С. Иофе

71566 П. Получение сверхтонких минеральных волокон. Викке (Herstellen superfeiner Mineralfasern. Wicke Heinz) [Actien-Ges. der Gerresheimer Glashüttenwerke vorm. Ferd. Heye]. Пат. ФРГ 1010249, 28.11.57

По способу Оуэнса можно получать вытягиванием путем раздува минер. волокна большой длины диам. > 5 μ. Для получения более тонких волокон необходимо, чтобы при раздуве и вытягивании происходили одновременно разрыв и разделение струи. Но при этом получается большое кол-во корольков, достигающее 50% веса волокна. Лучший раздув волокна и уменьшение содержания корольков получается, если применять состав стекла из смеси двойных и тройных систем, напр. CaO — SiO_2 и CaO — MgO — SiO_2; расплавление таких систем происходит аналогично плавлению солей; вследствие их высокого поверхностного натяжения и малой вязкости такие расплавы хорошо подходят для раздува волокна. По требованиям же повышения хим. устойчивости приходится вводить в расплав значительное кол-во глинозема, что приводит к повышению вязкости расплава. Предлагается не содержащий глинозема состав расплава, хорошо поддающегося раздуву, из которого получаются тонкие (< 5 μ) хим. устойчивые волокна при малом содержании корольков. Для этой цели рекомендуется применять следующие хим. соединения: $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$; $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$; $2BaO \cdot 3SiO_2$; $CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$. Благодаря прочной межмолекулярной связи волокна из таких соединений обладают более высокой хим. устойчивостью, чем волокна из алюмосиликатов. С. Иофе

71567 П. Аппаратура для формования грубого стеклянного волокна. Сталиго (Fiber forming apparatus. Stalego Charles J.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2783590, 5.03.57

Патентуется аппаратура для получения сравнительно грубого непрерывного стеклянного волокна (СВ) диам. 0,38 *мм* из расплавленного стекла (С). Основной трудностью является при этом точное регулирование т-ры стеклянной струйки, имеющей значительный запас тепла вследствие своей большой массы. Отсутствие такого контроля часто приводит к резким колебаниям свойств СВ и даже к прекращению процесса вытягивания. Предлагается конструкция фильера, обеспечивающая равномерный отвод тепла из стекломассы, протекающей через фильер, и быстрое излучение этого тепла, представляющая собой полую металлич. трубку с открытым нижним концом, которая выдается вниз из дна сосуда с расплавленным С и имеет на внутренней стенке большое кол-во радиальных ребер, выступающих из нижней части трубки и тем самым способствующих быстрому отводу тепла из вытекающей стекломассы. С. Иофе

71568 П. Способ и аппаратура для получения стекловолокна с металлическим покрытием. Рассел (Method and means for producing metal-coated glass fibers. Russell Robert G.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2782563, 26.02.57

Предлагается способ покрытия стекловолокна (СВ) металлами: медью, цинком, алюминием, серебром или их сплавами. Металлич. покрытие, наносимое на СВ, применяется в виде тонкой фольги. Сущность изобретения заключается в том, что вытягиваемое СВ соприкасается с быстро движущейся лентой фольги, которая расплавляется под действием тепла, излучаемого от горячих СВ; кроме того, сама фольга может нагреваться электрич. током или каким-либо другим способом. Основные особенности предлагаемого способа: нагрев металлич. фольги с любой скоростью, поддающейся точному регулированию; нанесение металлич. покрытия различной толщины; экономич. эффективность процесса. С. Иофе

71569 П. **Фарфоровидное эмалирование. Кац, Херст, Якубчак** (Porcelain enameling. Katz Joseph M., Hurst Erwin, Jakubczak Arthur) [General Ceramics Corp.]. Пат. США 2772187, 27.11.56

В состав шликера грунтовой эмали перед нанесением на обезжиренную поверхность металла вводится экстракт бычьей желчи в кол-ве 0,25—1,0% от веса шликера. Содержащиеся в желчи натриевые соли гликохолевой и таурохолевой к-т понижают поверхностное натяжение эмали. В результате снижаются или совершенно уничтожаются воздушные пузыри и уколы в эмалевом покрытии, на изделиях не бывает также дефектов от следов рук рабочих.

М. Серебрякова

См. также: Картотека по глазурям 69691. Исследование физ.-хим. св-в стекловидного, перекристаллизованного базальта 69967

Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

71570. **Высокопроизводительные шахтные печи. Эразмус, Лёйенбергер** (High-capacity vertical kilns. Erasmus H. De Wet, Leuenberger H.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 11, 106, 154, 156 (англ.)

Описываются меры по повышению производительности шахтных печей на з-де по произ-ву извести. Печи имеют в высоту 15 *м* при поперечном сечении 13×3,3 *м*. Путем усиления тяги со 150 до 800 *мм* вод. ст. и лучшего распределения подаваемого в печь жидкого топлива с помощью системы охлаждаемых водой стальных труб производительность каждой печи увеличена со 100 до 480 *т* извести в сутки.

Б. Левман

71571. **Форма и величина зерен окиси кальция при гашении в пушонку и тесто. Цандер** (Kornform und Korngröße trocken und naß gelöschter Kalkhydrate. Zander H. v.), Zement-Kalk-Gips, 1958, 11, № 2, 41—45 (нем.; рез. англ., франц.)

Электронномикроскопическим исследованием и определениями пластичности известкового теста на пластометре Эмлея установлена различная форма и величина частиц извести при сухом и мокром гашении и значительно большая пластичность известкового теста во втором случае (125 и 650 единиц по Эмлею). Большое влияние оказывает длительность процесса гашения. Наибольшее значение для образования пластичного теста имеют частицы извести размером 0,1—0,2 μ, уд. поверхность которых (при 10%-ном содержании в смеси) составляет порядка 95% от общей уд. поверхности.

Г. Копелянский

71572. **Завод силикатного кирпича в Кувейте.—** (Sand-lime brick plant in Kuwait.—), Engineering, 1958, 185, № 4796, 188—191 (англ.)

Описывается построенный английскими фирмами в Кувейте з-д, выпускающий на базе местных материалов 40 млн. шт. строительного силикатного кирпича в год и известь для строительства. Обжиг извести осуществляется во вращающейся печи длиной 76 *м*, отапливаемой природным газом. Кирпичи прессуют на 500-т прессах Duplex «Emperor» производительностью 2500 шт/час. Запарка кирпичей осуществляется в 4 запарочных котлах сварной конструкции длиной 17 *м*, внутренним диам. 2 *м*. В каждом котле размещается по 16 вагонеток с ~1000 кирпичей на каждой (всего 15 тыс. кирпичей). Длительность запарки 4 часа; полный цикл, включая подъем, снижение давления и охлаждение, 6 час. Содержание CaO в массе колеблется от 7,2 до 10,5%, в среднем 8,6%. При содержании CaO < 7% $R_{сж}$ 140 *кг/см*² (при испытании в мокром состоянии), однако технологич. прочность сырца с таким кол-вом CaO недостаточна. При 7% CaO продолжительность запарки может быть снижена до 3 час., при этом $R_{сж}$ 180 *кг/см*²; для получения $R_{сж}$ > 200 *кг/см*² необходимо вводить > 10% CaO.

В. Злочевский

71573. **Формование пустотелого силикатного кирпича. Голуб И.,** Строит. материалы, 1958, № 3, 21—23

Описана конструкция приспособления к прессу СМ-481 для формования пустотелого силикатного кирпича.

М. Степанова

71574. **Пенокарбонат. Слатанов, Джабаров** (Schaumkarbonat. Slatanoff Wassil, Djabaroff Nikola), Silikattechnik, 1958, 9, № 4, 162—164 (нем.; рез. русск., англ.)

Описывается новый строительный материал, состоящий в основном из гашеной и негашеной извести, отходов (песок, древесные стружки и т. д.), пенообразователей, воды и глюкозы. Пенокарбонат имеет об. в. 600—1100 *кг/м*³ при сопротивлении сжатию в 15—120 *кг/см*².

Из резюме автора

71575. **Завод доломитизированного известняка фирмы Campbell. Херод** (Campbell limestone. Herod Buren C.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 11, 108—109, 112, 114 (англ.)

Описывается оборудование большого з-да доломитизированного молотого известняка в Южной Каролине (США). Производительность з-да 200 *т/час*. Продукция з-да направляется в с. х. и на стройки.

Б. Левман

71576. **О необходимости более быстрого развития гипсовой промышленности в Польше. Больковский, Белянский** (O konieczności przyspieszenia rozwoju przemysłu gipsowego w Polsce. Bolkowski Jerzy, Bielański Zbigniew), Cement. Wapno. Gips, 1958, 14, № 2, 38—41 (польск.)

Описываются области применения гипса в строительстве на примере ряда зарубежных стран, в частности США. По запасам гипса Польша занимает одно из первых мест в мире, что позволяет значительно расширить гипсовую пром-сть.

Б. Левман

71577. **К вопросу о теории твердения минеральных вяжущих веществ. Ратинов В. Б., Забежинский Я. Л., Розенберг Т. И.,** Сб. тр. Всес. н.-и. ин-т железобетон. изделий и нерудн. материалов, 1957, вып. I, 3—35

Указывается, что твердение минер. вяжущих в-в протекает путем растворения в воде исходной метастабильной модификации и кристаллизации термодинамически устойчивого новообразования из пересыщ. р-ра. Показана применимость ур-ний, в которые входит величина пересыщения, обеспечиваемого исходной модификацией, для описания процессов твердения гипсовых вяжущих в присутствии добавок сильных электролитов, слабых электролитов и некоторых неэлектролитов, изменяющих растворимость гипса. Кинетика кристаллизации гипса в присутствии или отсутствии однокомпонентных добавок количественно учитывается теоретич. ур-нием Колмогорова, что позволяет определять сроки схватывания гипса, зная продолжительность его твердения. Предложены соответствующие ф-лы. На основе современной теории р-ров, а также теории возникновения центров кристаллизации из жидкой фазы и роста кристаллов выведено ур-ние, позволяющее описать твердение гипса в присутствии ряда изученных добавок в широком диапазоне их конц-ий. Библ. 35 назв.

М. Маянц

71578. α-цемент. Попов (El cemento alfa. El super yeso alfa, sus propiedades.— Observacion cientifico tecnologica de las investigaciones actuales. Popow Claudio), Construcciones, 1957, 13, № 6, 223—231 (исп.)

Рассматривается возможность получения нового вида цемента из гипса, названного α-цементом. Он обладает большой механич. прочностью в ранние сроки. Осуществляя дегидратацию гипса при 110—140°, можно получить полугидраты и ангидриды сульфата кальция. Для получения β-полугидрата из естественного гипса удаляется влага, производится дегидратация с помощью фосфорного ангидрида. Затем материал нагревается в вакууме при 70°, обжигается при 150—160° и, наконец, подвергается варке при нормальном давлении. β-полугидрат имеет показатели преломления 1,556 и 1,555 и уд. в. 2,675. Если его нагревать при давл. 1,3 атмосфер и т-ре 125°, то он превратится в α-полугидрат, который и называется α-цементом. α-полугидрат может быть получен путем нагревания гипса в р-рах хлористого натрия, азотной к-ты, сульфата магния, серной к-ты и многих других солей. α-полугидрат имеет продолговатые кристаллы с показателем преломления 1,583 и 1,559. Его уд. в. 2,72—2,73. Для получения α-полугидрата требуется воды меньше, чем для получения β-полугидрата. Пористость его меньше, что вызывает увеличение механич. прочности. Проведено большое кол-во опытов по определению условий образования α-полугидрата. В результате проведенных опытов сделан вывод, что дегидратация гипса должна протекать при т-ре не ниже 100°. И. Krayз

71579. Объединение польских цементных заводов в период между мировыми войнами. Белицкий (Związek Polskich Fabryk Portland-Cementu w okresie międzywojennym. Bielicki Wojsław), Cement. Wapno. Gips, 1958, 14, № 3, 70—71 (польск.)

71580. Исследование гидратации дисперсных смесей клинкерных минералов с карбонатом кальция и другими добавками. Юнг В. Н., Пантелеев А. С., Бутт Ю. М., Бубенин И. Г., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 8—14

Исследовалась скорость и степень гидратации чистых клинкерных минералов C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF, размолотых в шаровой мельнице до остатка на сите № 0085 7—8%, а также смесей минералов с тонкомолотыми добавками мрамора, трепела и шлака методами определения связанной воды и наличием в твердевших образцах свободной извести. Полная гидратация осуществлялась многократными затворениями навески образца водой с промежуточным высушиванием и измельчением гидратированного материала в тонкий порошок. Установлено, что наиболее полно гидратация проходит у C_3A и C_4AF, затем C_3S и C_2S. При исследовании влияния добавок на каждый отдельный минерал установлено, что добавка 5 и 25% карбоната кальция к C_3S увеличивает степень гидратации последнего как по сравнению с чистым минералом, так и по сравнению с минералом, содержащим добавку шлака. Добавка карбоната кальция к C_2S мало влияет на гидратацию этого минерала. Добавка 5% карбоната кальция к C_3A повышает степень гидратации минерала, а добавка 25% карбоната кальция мало влияет на нее, причем обе добавки карбоната кальция действуют эффективнее добавки шлака. Наиболее эффективна в отношении повышения степени гидратации добавка трепела. Добавка 25% $CaCO_3$ и 25% трепела к C_4AF повышает степень гидратации последнего. Добавка 5% $CaCO_3$ и 50% шлака мало влияет на гидратацию этого минерала. Определение свободной извести, произведенное лишь в образцах, содержащих C_3S, дает основание полагать, что уменьшение содержания $Ca(OH)_2$ в твердеющем C_3S с добавками происходит за счет формирования новообразований, связывающих известь. Этими новообразованиями при добавке трепела являются гидросиликаты кальция, а при добавке шлака — гидроалюминаты и гидросиликаты кальция. При добавке $CaCO_3$ возможно образование гидратных комплексных соединений. Как чистые клинкерные минералы C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF, так и клинкерные минералы с добавкой $CaCO_3$, гидратированные в течение 7 и 28 суток во влажной среде при постоянной т-ре 25°, были исследованы в шлифах под поляризационным микроскопом. При этом не удалось обнаружить в твердеющих образцах каких-либо продуктов хим. взаимодействия $CaCO_3$ с другими соединениями, за исключением того, что при твердении совместно с $CaCO_3$ существенно ускорялась р-ция гидратации, следствием чего было заметное образование кристаллов гидратных соединений уже в первые сроки твердения. Суммируя результаты проведенных исследований, авторы считают, что карбонат кальция, взаимодействуя с продуктами гидратации клинкерных минералов, может оказать при соответствующих условиях существенное влияние на процесс отвердевания изделий, р-ров и бетонов. В. Горшков

71581. О взаимодействии гипса с портланд-цементом при повышенной тонкости помола. Юнг В. Н., Горшков В. С., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 40—50

Приведены результаты исследований по влиянию различных дозировок полуводн. гипса на изменение показателей сульфатостойкости, морозостойкости и изменение линейных деформаций двух цементов (1-й цемент C_3A 12,43%, C_4AF 12,92%; 2-й цемент C_3A 6,02%, C_4AF 17,24%), имеющих уд. поверхность 3000, 5000 и 700 $см^2/г$. Кол-во добавляемого к цементам полуводн. гипса соответствовало 2,0; 3,5; 5,0 и 6,5% в пересчете на SO_3. Одновременно исследовались скорость взаимодействия гипса с указанными цементами и клинкерными минералами C_3A, C_6A_2F, C_4AF, C_6AF_2 и C_2F методом экстрагирования непрореагировавшего гипса насыщ. известковым р-ром и образующиеся в процессе взаимодействия гидратные новообразования. Показано, что скорость связывания гипса с цементами зависит от тонкости помола их, а также от содержания C_3A и C_4AF. Цемент 1-й при уд. поверхности 7000 $см^2/г$, содержащий 6,5% SO_3, после 24 час. гидратации содержал всего лишь 0,06% свободного SO_3, в то время как цемент 2-й, твердеющий в течение двух месяцев, содержал 0,19% SO_3. По скорости связывания гипса клинкерные минералы располагаются в следующем порядке: $C_3A > C_6A_2F > C_4AF > C_6AF_2 > C_2F$. Микроскопич. методом установлено, что при взаимодействии алюмоферритных клинкерных минералов с гипсом кроме гидросульфоалюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, образуется более мелкокристаллич. гидросульфоферрит кальция $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$. По мере повышения содержания в цементном камне гидросульфоалюмината и гидросульфоферрита кальция свыше оптимального морозостойкость цементного камня снижается независимо от тонкости помола цемента. Стойкость цементного камня против воздействии 5%-ного р-ра Na_2SO_4 повышается по мере увеличения гипса, вступающего в р-цию в течение суток. В. Горшков

71582. Портланд-цемент высокой сульфатостойкости — Сульфадур Дикергоффа.— (Dyckerhoff-Sulfadur, ein hochsulfatbeständiger Portlandzement.—), Bauwirtschaft, 1957, 12, № 10, 208—211; Betonstein-Ztg, 1958, 24, № 4, 169—172 (нем.)

На цементном з-де Дикергоффа в ФРГ изготовляется цемент (Ц), не содержащий в своем составе C_3A. При

помоле допускается только добавка гипса, а также воздухоудерживающих в-в, не содержащих вредных для данного Ц примесей. Прочность Ц на сжатие составляет в 3-суточном возрасте 156 и на изгиб 41 *кг/см²*, в 28-суточном соответственно 433 и 78 *кг/см²*. Прочность образцов интенсивно нарастает при нахождении в р-рах Na_2SO_4, $MgSO_4$ и $MgCl_2$, достигая к 13-месячному возрасту 770 *кг/см²*. Прочность бетона при сжатии в 3-суточном возрасте при расходе Ц в 300 *кг/м³* и В/Ц = 0,74 составляет 94 и в 28-суточном 478 *кг/см²*; при расходе 300 *кг/м³* и В/Ц = 0,50, соответственно 208 и 472 *кг/см²*. При 2-часовой тепловой обработке при 60° прочность в суточном возрасте равна 175 *кг/см²*, а при 7-часовом и давл. 8 *ати* 651 *кг/см²*. Истирание Ц-Сульфадур несколько меньше, чем обыкновенного; тепловыделение Ц незначительное. Усадка Ц-Сульфадур значительно меньше, чем обыкновенного, составляя в 28-суточном возрасте 0,40 и в 3-месячном 0,55 *мм/м*, против 0,67 и 0,80 *мм/м* для нормального Ц. Ц-Сульфадур может применяться при изготовлении бетонных и железобетонных деталей, при строительстве угольных шахт и калийных рудников, при подземном и гидротехнич. строительстве.

Е. Штейн

71583. **Использование рентгеновских лучей для контроля производства цемента.** Ленхарт (X-rays: new aid for cement process control. Lenhart Walter B.), Rock Prod., 1958, 61, № 3, 90—93 (англ.)

Описывается опыт применения рентгенографич. анализа для целей контроля произ-ва на цементном з-де. С помощью спектрографа определяется колич. содержание основных элементов: Al (60 сек.), Fe (80 сек.), Ca (120 сек.), Mg (160 сек.), Si (200 сек.). Для анализа соединений (окисей) в готовом цементе используется дифрактометр. Продолжительность анализа, включая сравнение с эталонным образцом, не превышает 20 мин.

Б. Левман

71584. **Современный цементный завод с автоматизацией технологических процессов.** Лурье Ю. С., Хим. наука и пром-сть, 1958, 3, № 1, 98—103

При проектировании современных цементных з-дов большой мощности особое внимание уделяется автоматизации всех стадий технологич. процесса, полной механизации трудоемких процессов и установке высокопроизводительного оборудования. В карьерах вводится двух- и трехступенчатое дробление известняка с промежуточной сортировкой. Дробильные установки оборудуются централизованным управлением с необходимой блокировкой. На молотковых дробилках устанавливаются магнитные сепараторы и металлоискатели. Сырьевые мельницы оборудуются весовыми ленточными дозаторами. Автоматич. регулирование процесса помола сырья (по сухому способу) и клинкера в трубных мельницах осуществляется при помощи электроакустич. регуляторов загрузки. Для автоматизации шламового хозяйства применяется дистанционное управление с центральных щитов управления. Пневматич. и гидравлич. уровнемеры для шламбассейнов заменяются радиоактивными. Новые з-ды мокрого способа произ-ва оборудуются в основном мощными вращающимися печами 4,5 × 170 *м* производительностью 50 *т/час*, а з-ды сухого способа — короткими вращающимися печами с конвейерными кальцинаторами производительностью 35 *т/час*. Автоматизация обжига в печах пока ограничивается дистанционным управлением и сигнализацией. Исследовательские и опытные работы в этой области продолжаются.

Б. Левман

71585. **Современный огнеупорный материал.** Лоншамбон (Un matériau réfractaire moderne. Illustration de la recherche scientifique. Longchambon Louis), Rev. univers. mines, 1957, 13, № 10, 619—637 (франц.)

Рассматриваются некоторые особенности произ-ва глиноземистого цемента и его применение для огнеупорного бетона.

В. Злочевский

71586. **Опыты со шлаковым цементом.** Вакабаяси. Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 89—96 (японск.)

Рассматриваются вопросы прочности, расширения и усадки, влияния разности т-р при выдержке на прочность р-ра и морозостойкость.

М. Гусев

71587. **Состав японских доменных шлаков для производства сульфатношлакового цемента.** Танака, Сакаи, Яманэ (Zusammensetzung japanischer Hochofenschlacken für Sulfathüttenzemente. Tanaka T., Sakai T., Yamane J.), Zement-Kalk-Gips, 1958, 11, № 2, 50—55 (нем.; рез. англ., франц.)

Приводятся результаты исследований 34 синтетич. сульфатношлаковых цементов (СШЦ) при содержании 26—40% SiO_2, 14—30% Al_2O_3 и 40—52% CaO (сумма перечисленных компонентов принята за 100). Содержание клинкера (К) составляло 2,4 и 6% по весу; соотношение шлака (Ш) и ангидрита было постоянным (83 : 15 по весу). Тонкость помола цементных порошков равнялась 3500 ± 100 *см²/г* по Блейну. Прочность СШЦ на сжатие при 2%-ной добавке К и содержании 28—34% SiO_2, 16—20% Al_2O_3 и 46—50% CaO > 80% прочности обычного цемента. При содержании в Ш 16—22% Al_2O_3 прочность в раннем возрасте повышается с увеличением содержания CaO, а в более позднем — понижается. При использовании в качестве катализатора К содержание SiO_2 в Ш должно составлять 33%, Al_2O_3 15,5% и CaO 51,5%, а при использовании ангидрита — соответственно 32,18 и 50%. При содержании в Ш 32—38% SiO_2, 16—22% Al_2O_3 и 46—52% CaO добавка 2% К более эффективна, чем 4 и 6%. Твердение СШЦ на воздухе тем интенсивнее, чем больше содержание в Ш CaO и меньше Al_2O_3, а также, чем больше добавка К. СШЦ высокой прочности обладают меньшей воздухостойкостью, чем СШЦ малой прочности. При изготовлении СШЦ достаточной прочности и достаточной воздухостойкости содержание SiO_2 в Ш должно быть в пределах 31—33%, Al_2O_3 18—19% и CaO 49—50%.

Е. Штейн

71588. **Автомат для выключения питателя-транспортера при попадании в валковую дробилку крупных кусков материала.** Москаленко Д. Д., Цемент, 1958, № 1, 27

71589. **Перспективы развития производства легких строительных материалов в Словакии на основе результатов их исследования.** Фигуш (Perspektíva rozvoja l'ahkých hmôt na Slovensku podl'a výsledkov ich výskumu. Figuš Viliam), Stavba, 1958, 5, № 2, 42—45 (словацк.)

71590. **Применение легких пористых горных пород для производства строительных материалов в Армянской ССР и Словакии.** Алейников (Využitie l'ahkých pórovitých hornín pre vyrobu stavebných hmôt v Arménskej SSR a na Slovensku. Alejnikov Igor), Stavba, 1958, 5, № 2, 59—60 (словацк.)

71591. **Бетон, предохраняющий от излучений.** Егер (Beton chroniący przed promieniowaniem. Jaeger Thomas), Budown. przemysł., 1958, 7, № 2, 1—11 (польск.)

Подробно излагаются требования, предъявляемые к материалу для защиты от излучений, возникающих в атомных реакторах. Наилучшим защитным материалом, успешно предохраняющим от действия γ-лучей и нейтронов, является бетон различного состава; цемент — железные опилки, цемент — барит — лимонит, цемент — барит — колеманит, глиноземистый цемент — портланд-цемент — барит — колеманит и др. Бетон

должен обладать следующими основными свойствами: высоким уд. весом (3,1—3,2, в отдельных случаях до 6,0), малым тепловыделением, хорошей теплопроводностью, низким модулем упругости, слабой деформативной способностью, высокой прочностью на растяжение. Библ. 49 назв. Б. Левман

71592. Коэффициент линейного поглощения быстрых нейтронов в бетоне. Мацари, Альба, Васкес-Барете, Веласкес, Веласкес, Кастро (Coeficientes de absorcion lineal de neutrones rapidos en concreto. Mazari Marcos, Alba Fernando, Vasquez Barete Manuel, Velázquez Luis, Velázquez Juan, Castro Ignacio), Rev. mexicana fís., 1957, 6, № 1, 1—8 (исп.)

Для определения коэф. линейного поглощения нейтронов Σ в бетоне были изготовлены 12 образцов. 6 из них из обычного цемента, 6 других образцов из быстротвердеющего цемента. На основе этих двух видов цемента были приготовлены 2 типа бетонных цилиндров, из которых один длиной 10 *см* и диам. 4,39 *см*, другой соответственно 15 *см* и 4,39 *см*. Определялось влияние длины данных образцов на величину коэф. Σ. Подвергалась облучению быстрых нейтронов также плита из бетона площадью 1 $м^2$ и толщиной 10,1 *см* для сравнения коэф. линейного поглощения быстрых нейтронов в цилиндрах с коэф. линейного поглощения быстрых нейтронов плитой. Определялись также коэф. линейного поглощения быстрых нейтронов образцами сухой глины и обычного гипса. При испытании цилиндрич. образцов из бетона значение коэф. Σ колебалось между 0,085 $см^{-1}$ и 0,097 $см^{-1}$. Это различие в величинах получилось за счет мельчайших пустот в бетоне, образовавшихся при изготовлении цилиндров. Значения коэф. Σ, полученные при испытании выше указанной бетонной плиты нейтронами энергией в 14,5 и 16,2 *Мэв*, соответственно равны 0,049 $см^{-1}$ и 0,047 $см^{-1}$. Коэф. Σ, полученные при испытании нейтронами энергией в 13,0; 14,5 и 16,2 *Мэв* образцов из сухой глины, соответственно равны 0,069; 0,071 и 0,068 $см^{-1}$, и полученные при испытании образцов гипса, соответственно равны 0,071, 0,072 и 0,071 $см^{-1}$. И. Крауз

71593. Из опыта применения «холодного» бетона. Жуков А. Ф., Трансп. стр-во, 1958, № 2, 17—19

71594. Морозостойкость и количество воздуха в бетонах, приготовленных на различных видах цемента. Нагано (Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 427—432 (японск.)

71595. К вопросу получения кислотоупорного бетона. Андоние, Войня (Contribuţii la studiul realizării betoanelor antiacide. Andonie M., Voinea Helmut), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1957, № 11, 644—654 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Обзор работ, проведенных строительным трестом с целью выявления возможности получения кислотоупорных бетонов методом обработки SiF_4 в автоклавах. Предварительные лабор. опыты с образцами различных видов бетонов размером 10 $см^3$ показали, что обработка бетона SiF_4 существенно увеличивает хим. стойкость всех испытанных марок бетонов против воздействия 5% HCl, 10% CH_3COOH и 10% $CH_3CHOHCOOH$. При этом об. вес бетона увеличивается на 80—120 $кг/м^3$ (при пропускании 20—25 *л* SiF_4 на 1 *л* бетона), а кажущаяся пористость снижается на 2,5—2,7%. Дано подробное описание опытной установки, спроектированной на основе полученных лабор. данных, для получения 1,5 $м^3$ бетона, обработанного SiF_4 предлагаемым способом за один цикл работы. При этом расход сырья на одну загрузку составляет согласно расчетным данным (в *кг*): $NaSiF_6$ 215, диатомита 60, H_2SO_4 (уд. в. 1,84) 600. Приведен технологич. расчет, показывающий преимущества метода. Я. М.

71596. Результаты некоторых испытаний огнеупорных бетонов. Камиура (Kamiura Masao), Тэцудо гидзюцу кэнкю сирё, J. Railuay Engng Res., 1957, 14, № 10, 491—500, 450 (японск.; рез. англ.)

Приведены данные лабор. определений свойств огнеупорных бетонов (ОБ) на основе французского глиноземистого цемента (в вес.%): Al_2O_3 36,7—39,0, Fe_2O_3 + + FeO 16,7—17,0, CaO 37,3—38,8) с наполнителем из дробленого шамотного кирпича и магнезитового клинкера. Кроме того, были проведены опыты по использованию ОБ с шамотным наполнителем в сводах паровозных топок; стойкость сводов из ОБ оказалась в 3 раза выше, чем у сводов из шамотного кирпича. Использование ОБ с заполнителем из магнезита в стенах дуговых электросталеплавильных печей не дало положительных результатов. Из резюме автора

71597. Добавки к бетону (Les adjuvants du béton. Ciments portl. et métallurg. Centre inform. ind. ciment. belge, 1957, № 53—57, 26 p.) (франц.)

Бетон (Б) может быть непроницаемым, если гранулометрич. состав заполнителей, расход цемента и удобоукладываемость бетонной смеси благоприятствуют получению однородности и плотности Б. Воздухововлекающие добавки, обусловливающие образование пузырьков воздуха в бетонной смеси, создают прерывность капилляров. К добавкам, вводимым в массу Б, относятся тонкомолотые добавки, мыла и минер. масла. Из мыл особого внимания заслуживает бутилстеарат, который оказывает незначительное влияние на прочность Б и обладает относительно высокой гидрофобностью. Некоторые добавки взаимодействуют со свободной известью цемента. К числу их принадлежат силикаты Ca и Na и в особенности кремнефториды Mg и Zn. Силиконы, наносимые на поверхность Б, обладают малым поверхностным натяжением, вследствие чего легко проникают в поры, покрывая их стенки гидрофобной пленкой. Для придания поверхности Б твердости и водонепроницаемости применяют флюатирование, силикатизацию или ократирование Б. Наиболее эффективным является ократирование — обработка Б газообразным SiF_4 под давлением. При взаимодействии с известью, выделяющейся при гидратации, образуется нерастворимый фторид Ca и гелеобразная кремнекислота, которые закупоривают поры Б. Прочность Б и стойкость к хим. воздействиям увеличиваются, а истираемость уменьшается. Применяются добавки к цементам в виде эмульсий искусств. смол. После разрушения эмульсии происходит полимеризация смолы. Наиболее распространены эмульсии поливинилацетата, винилацетата и хлорвинила. Эмульсии добавляют к составляющим Б или р-ра, или к воде затворения. Предел прочности при растяжении р-ров и Б возрастает в 3—10 раз, а предел прочности при сжатии в наиболее благоприятном случае утраивается. Эти данные относятся к Б и р-рам, твердеющим в сухой атмосфере. При твердении во влажном воздухе влияние добавки эмульсии значительно ослабляется, а при водн. хранении может наблюдаться снижение прочности по сравнению с р-рами и Б без добавок. Истираемость Б с добавкой значительно уменьшается при любом режиме твердения. Наилучший эффект дает добавка 50%-ной эмульсии поливинила к цементу в соотношении 1 : 5. Для спец. р-ров, которые должны обладать улучшенным сцеплением, непроницаемостью и повышенной деформативной способностью, применяют добавки латекса (водн. эмульсии каучука). Во избежание быстрой коагуляции эмульсии под действием щелочей и извести цемента к эмульсии добавляют стабилизаторы (протеин, казеин и т. д.). Эмуль-

...сли содержит ~ 60% каучука и вводится в кол-ве 40—20% по весу цемента. Хим. стойкость р-ров с добавкой ...ится увеличивается за исключением случаев воздействия масел и жиров. Р-ры не стойки при т-ре 150° и выше. И. Смирнова

71598. **Исследование добавки «аэрозин-HRS».** Баласубраханьям, Винаяка, Кумар, Наир (Further investigations on 'Aerosin — HRS'. Balasubrahmanyam S., Vinayaka M. R., Kumar R. L., Nair K. P.), Indian Concrete J., 1957, 31, № 6, 191—195 (англ.)

Разработанная одной из индийских исследовательских станций воздухововлекающая добавка «аэрозин-HRS» (ДА) оказала эффективное влияние на свойства бетонных смесей. Приведены эксперим. данные по влиянию добавки на схватывание и расширение цемента, т-ры бетона на способность добавки вовлекать воздух, влияния ДА на прочность бетона и на снижение содержания песка и воды в бетонной смеси. С целью сравнения влияния ДА на бетон параллельные опыты проведены с винсоловой смолой. ДА вводилась в кол-ве 10,0; 5,0; 3,3; 2,5; 1,7; 1,25 *г* на каждые 50 *кг* цемента. При изучении влияния ДА на способность бетона, имеющего различную т-ру (от 26,6 до 69,4°), вовлекать воздух оказалось, что по мере повышения т-ры удобообрабатываемость снижалась, содержание вовлеченного воздуха при этом почти не изменялось, составляя 5,2—5,7, но было выше, чем при наличии винсола. Величина снижения прочности бетона на сжатие и на разрыв при наличии ДА и винсола была приблизительно одинакова. Опыты показывают, что на каждый процент вовлеченного воздуха прочность на разрыв снижается примерно на 1,5 *кг/см²*. Содержание песка в бетонной смеси при наличии ДА на каждый процент вовлеченного воздуха снижается от 2 до 2,5%, а содержание воды при этом снижается от 6 до 7,2 *кг/м³*. В. Горшков

71599. **Сиднейская летучая зола в бетоне. 1, 2.** Уэлш, Бертон (Sydney fly ash in concrete — 1, 2. Welch G. B., Burton J. R.), Commonwealth Engr, 1957, 45, № 5, 48—53, 1958, 45, № 6, 62—67 (англ.)

1. Проводились опыты по применению летучей золы (ЛЗ) трех электростанций Сиднея (Австралия) как добавки при изготовлении бетона. В качестве вяжущего были взяты низкотермичный и быстротвердеющий портланд-цементы. Контрольная бетонная смесь состава 1 : 2 : 5 (по весу) при В/Ц = 0,63 и расходе цемента 300 *кг/м³* имела $R_{90} = 257$ *кг/см²* и $R_{360} = 306$ *кг/см²*. При замене 15—35% цемента в смеси соответствующим кол-вом ЛЗ, а также при введении ЛЗ как добавки в кол-ве 15—35% от веса смеси R_{90} бетона несколько снизилась (до 170—185 *кг/см²*), но R_{360} оставалась на уровне прочности контрольного бетона, а в некоторых случаях даже превышала ее. *2.* По качеству сиднейская зола несколько уступает лучшим сортам американских зол. Однако замена 15% цемента в бетоне золой позволяет получить хорошую марку бетона при условии более длительного твердения во влажных условиях. При добавке 25% золы прочность бетона несколько снижается (на 10% после 6 месяцев твердения). Замена золой части песка в бетоне или введение ее в качестве добавки при затворении повышает прочность бетона. Небольшая добавка золы улучшает удобообрабатываемость бетона. Б. Левман

71600. **К вопросу о прочности бетона.** Павлик (Príspevok k problémom pevnosti betónov. Pavlík Adolf), Stavebn. časop., 1958, 6, № 2, 97—115 (словацк.; рез. русск., нем.)

71601. **Применение статистики в определении прочности бетона на сжатие.** Ворличек (Emploi de la statistique pour l'etablissement de la resistance du beton a la compression. Vorlíček Miloš), Acta techn (Českol), 1958, 3, № 2, 121—155 (франц.; рез. англ.)

71602. **Допускаемое давление на бетон.** Шелсон (Bearing capacity of concrete. Shelson William), J. Amer. Concrete Inst., 1957, 29, № 5, Proceedings, 54, 405—414 (англ.)

Экспериментальные данные, полученные автором, показывают, что отношение высоты бетонных образцов к их ширине значительно влияет на величину допустимой нагрузки. При испытании образцов на сжатие лучшие результаты были получены при наличии опорных металлич. пластин, закрепленых в гранях образцов. Для малых бетонных блоков, находящихся между стальными пластинами, область, расположенная ниже поверхностной нагрузки, подвергается однородному давлению на сжатие по всей высоте, что является благоприятным условием, предотвращающим образование расклинивающих усилий. Опытные данные показывают, что при отношении опорной площади к нагрузочной, равном 1 : 1, максимально допустимое давление возрастает с уменьшением отношения высоты к ширине образца. В. Горшков

71603. **Мировое производство легкого бетона.** Шебештьен (A világ könnyübeton termelése. Sebestyén Gyula), Építőanyag, 1957, 9, № 6, 323—324 (венг.)

Изложены некоторые данные о произ-ве ячеистых бетонов в Швеции, ФРГ, Канаде, Франции, Мексике и СССР, а также данные о произ-ве легких заполнителей. Библ. 15 назв. Д. Пюшпеки

71604. **Газобетон как строительный материал для наружных стен.** Ненест (Der Gasbeton als Baustoff für Außenwände. Nerenst Poul), Beton-stein-Ztg, 1958, 24, № 3, 76—82. Diskuss., 82—83 (нем.)

Описан опыт применения автоклавного газобетона (Г) (газосиликата) в Дании. Об. вес Г составляет 500—800 *кг/м³* при прочности на сжатие в воздушно-сухом состоянии 20—50 *кг/см²* (образцы $10 \times 10 \times 18$ *см*). При твердении Г на воздухе его прочность в ~ 2,7 раза меньше. Прочность Г на изгиб в образцах $10 \times 18 \times 25$ *см* равна 6—17 *кг/см²*. Прочность Г на растяжение составляет $^1/_5$ прочности на сжатие цилиндрич. образцов. Модуль упругости автоклавного Г составляет $10 \cdot 10^3 - 22 \cdot 10^3$ *кг/см²*, что на 50% больше, чем при твердении Г на воздухе. Коэф. теплопроводности Г в воздушно-сухом состоянии при об. в. 500—700 *кг/м³* составляет 0,10—0,15 *ккал/м час град.* При расчете принимают 10%-ную влажность стен, что, по мнению автора, для Г преувеличенно. Коэф. общей теплопередачи стены из Г при толщине в 23 *см* составляет 0,81 *ккал/м² час град*, что эквивалентно уменьшению теплопотерь, по сравнению с лучшей облегченной кладкой из обожженного кирпича, на 25%. Расширение Г, изготовленного на молотом песке при 2-месячном нахождении в среде со 100%-ной влажностью, составляет 0,3 *мм/м*; при относительной влажности в 45% наблюдается усадка Г, равная в 8-месячном возрасте 0,1 *мм/м*. При использовании взамен песка золы уноса суммарная разность линейных изменений при нахождении в среде со 100%-ной и 45%-ной влажностью в ~ 2 раза меньше. Г. Копелянский

71605. **Об улучшении качества легких заполнителей для бетона. I.** Хирага Кэнъити, Синосака Кадзухиса, Сэмэнто конкуриито, Cement and Concrete, 1958, № 131, 10—14 (японск.)

71606. **Керамзитовый гравий из местных лессовидных суглинков.** Блюмен Л. М., Шустер Р. Л., Тр. Ин-та стр-ва и стройматериалов. АН КазССР, 1958, 1, 3—15

Исследована возможность получения керамзито-

вого гравия (КГ) из местных лессовидных суглинков (ЛС). Повышенное содержание щел.-зем. окислов (до 15%) обусловливает очень короткий интервал вспучивания 10°, что затрудняет обжиг, является причиной оплавления гранул и образования «козлов». Температурный интервал вспучивания ЛС увеличивается на 20° при добавке 20—30% тонкодисперсного полевошпатного песка. Лучшие результаты достигнуты путем частичной замены ЛС илийской тугоплавкой глиной (до 7—10%). Влияние обеих добавок связано с уменьшением относительного содержания CaO и MgO и увеличения содержания SiO_2 и $Na_2O + K_2O$. Добавка золы ТЭЦ, богатой окислами железа, не улучшила условий образования КГ, ибо при снижении нижнего предела вспучивания одновременно снизился и верхний предел, величина интервала вспучивания осталась такой же. Б. Варшал

71607. **Дозировка инертных заполнителей по методу Цюка. Боначи** (Zückova metoda doziranja kamenog agregata. Bonači Boris), Ceste i most., 1958, 6, № 1, 2—7 (сербо-хорв.)

Приводится метод определения состава заполнителей бетона, основанный на применении «модуля тонины». С. Типольт

71608. **Проверка качества заполнителя. Сакамото Садао,** Сэмэнто конкуриито, Cement and Concrete, 1957, № 129, 82—90 (японск.)

71609. **Расширяется применение вспученного глинистого сланца. Шенк** (More and more customers pile up for expanded shale producer. Schenck G. H. K.), Rock Prod., 1957, 60, № 6, 132, 134, 136 (англ.)

В связи с увеличением спроса на легкие заполнители расширен з-д по произ-ву вспученного глинистого сланца. З-д оборудован двумя вращающимися печами, работающими на природном газе, сушильным барабаном, мощными дробилками для обожженного продукта, ситами и системой транспортеров. Б. Левман

71610. **О заполнителях для бетона на строительстве дамбы Оюбари. Касуга** (Kasuga T), Ногё добоку кэнкю, J. Agric. Engng Soc., Japan, 1957, 24, № 8, 8—10 (японск.)

71611. **Исследование заполнителей. Ито Сигэтоми,** Сэмэнто конкуриито, Cement and Concrete, 1957, № 129, 140—148 (японск.)

Описаны опыты по определению гранулометрич. состава, содержания органич. примесей, уд. веса, водопоглощения и пленочной влаги, об. веса и износостойкости заполнителей. М. Гусев

71612. **Подбор состава заполнителей по модулю крупности. Тейт** (Fineness modulus method of proportioning aggregates. Tate A. P. K.), Concrete and Constr. Engng, 1958, 53, № 4, 173—175 (англ.)

Описывается способ подбора заполнителей для бетона по величине модуля крупности (МК). Приводятся таблицы зернового состава различных заполнителей и соответствующие оптимальные значения МК. Дается пример расчета по предлагаемому способу. Указывается, что способ дает хорошие результаты также применительно к заполнителю, непосредственно полученному из карьера. Б. Левман

71613. **Влияние растворения цементного камня проточными водами на морозостойкость бетона. Кунцевич О. В., Александров П. Е.** В сб.: 15-я научн. конференция Ленингр. инж.-строит. ин-та, Л., 1957, 427—428

71614. **Свойство бетона с природным щебнем. Кори Митио, Уцуномия Йосио, Иноуэ Хадзимэ,** Сэмэнто конкуриито, Cement and Concrete, 1957, № 130, 19—21 (японск.)

71615. **Об опыте приготовления бетона на нерассортированных заполнителях на строительстве Иркутской ГЭС. Македонский Г. М., Фриштер Ю. И.** В сб.: энерг. стр-во. 2. М.-Л., 1958, 5—11

71616. **Передвижные сборно-разборные бетоносмесительные установки. Ратсман** (Transportable Beton-Mischtürme und-anlagen. Rathsmann Erich), Strassen — und Tiefbau, 1957, 11, № 9, 546—548 (нем.)

Описываются передвижные сборно-разборные бетоносмесительные установки производительностью до 50 $м^3$ бетона в час. Г. Копелянский

71617. **Монолитный бетон на шлаковом цементе. Опыт применения на строительстве плотины Йорохата. Ивадзанэ,** Сямэнто конкуриито, Cement and Concrete, 1957, № 126, 14—17 (японск.)

71618. **Сортировка породы в карьере. Мештер** (Stone plant sets new standards for sizing. Meschter Elwood), Rock Prod., 1958, 61, № 2, 106—108, 172 (англ.)

Описывается оборудование и схема обработки породы в новом американском карьере. Б. Левман

71619. **Экспериментальная установка для получения вспученных шлаковых материалов. Титов А., Серадский Ю.,** Строит. материалы, 1958, № 2, 20—21

71620. **Свойства кизельгура и возможности использования словацких кизельгуров. Алейников** (Vlastnosti kremeliny a možnosti využitia slovenských kremelín. Alejnikov Igor), Stavba, 1958, 5, № 2, 55—58 (словацк.)

71621. **О коэффициенте теплового расширения дорожного цемента и бетона. Тюдзё, Кондо,** Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 266—275 (японск.)

Описана методика и аппаратура для измерения теплового расширения и усадки дорожного бетона, приготовленного на различных марках цемента. Приведены физ.-мех. свойства использованных цементов. М. Гусев

71622. **Опыт строительства однослойных асфальтобетонных покрытий в Москве. Кононов В. Н.,** Автомоб. дороги, 1958, № 3, 9—10

71623. **Терминология и классификация асфальтовых покрытий. Шимон** (Aszfaltburkolatok terminológiája és felosztása. Simon Miklos), Mélyépítéstud. szemle, 1957, 7, № 11—12, 416—418 (венг.)

Сделана попытка классифицировать асфальтовые покрытия по величинам их водопроницаемости. Д. Пюшлер

71624. **Современное состояние строительства асфальтобетонных дорожных покрытий в СССР. Федоров В. Т.,** Тр. Моск. автомоб.-дор. ин-та, 1958, вып. 23, 5—14

71625. **Огнеупорные растворы. Хаяси** Нэцу-канри сирё, Heat Engng, 1957, № 3, 21—25 (японск.)

71626 К. **Вибрирование бетона. Шнук, Якубовский, Пётровский** (Wobrowanie betonu. Sznuk Stanisław, Jakubowski Leonard, Piotrowski Mieczysław. Warszawa, «Arkady», 1957, 147 s., il., 8.50 zł) (польск.)

71627 К. **Новые виды бетонов и керамики. Десов А. Е.,** Фил. Всес. ин-та научн. и техн. информ. АН СССР. М., 1956, (1957), 104 стр., илл., 15 р.

71628 К. **Свойства автоклавных бетонов и изделий из них. Сб. статей. Ред. Волженский А. В. (Н.-и. ин-т новых строит. материалов, отдела оборуд. зданий Акад. стр-ва и архитект. СССР).** М., Госстройиздат, 1958, 168 стр., илл., 5 р. 65 к.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 71629—72866 | № 21 | 10 ноября 1958 г.

IV

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 3)

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

71629. **Развитие нефтехимической промышленности в США.** Бейтман (Petrochemical — the boom continues: Bateman Robert L.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 11, 197—198 (англ.)

К концу 1957 г. произ-во нефтехимикатов (I) в США возросло до 18,14 млн. *т* в год — на 3,2% по сравнению с 1956 г. и на 18% по сравнению с 1955 г. I составляют 34,5% по стоимости и 25% по тоннажу от всей продукции хим. пром-сти. К 1960 г. произ-во I должно увеличиться до 27,2 млн. *т* в год. Преобладают алифатич. соединения, составляя 86% от их общего произ-ва; ароматич. соединения составляют только 30%, остальное получают из угля и побочных продуктов, образующихся при его коксовании. М. Пасманик

71630. **Успехи в каталитической полимеризации легких углеводородов. Часть I.** Шервуд (Recenti progressi nella polimerizzazione catalitica di idrocarburi legger. Part 1. Sherwood P. W.), Riv. combust., 1956, 10, № 11, 830—836 (итал.)

Описываются современные промышленные процессы полимеризации газообразных олефинов, в частности с твердой фосфорной к-той (процесс UOP — United Oil Products Co). В. Щекин

71631. **Каталитическая дегидрогенизация бутана в бутен на катализаторах из местного сырья.** Фишер Л. Б., Марушкин М. Н., Беленькая А. П. Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 1, 53—59

Описаны результаты исследования применимости каолина (I) трошковского месторождения (Восточная Сибирь) в р-ции дегидрогенизации бутана (II). Опыты проводили с очищ. II не содержащим непредельных углеводородов, на высокоактивном алюмохромовом катализаторе (АХК), в котором 50% Al_2O_3 были заменены на I, при т-ре 550° и скорости 600 *л/час* на 1 *л* АХК. Установлено, что АХК не теряет активности по крайней мере в течение 2 лет и может быть предложен для проверки на опытно-промышленной установке. Кратко описаны важнейшие условия технологии получения $Al(OH)_3$ из I через нитрат. Показано, что АХК, приготовленные полностью на базе I, обладают высокой каталитич. активностью и высокой селективностью действия. О. Черноцов

71632. **Некоторые итоги работы в области полимеризации и алкилирования углеводородных газов.** Потоловский Л. А., Доладугин А. И. В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 440—451

Кратко описаны 2 промышленных способа синтеза полиэтиленов с мол. в. 15 000—40 000; промышленный синтез кумола путем алкилирования бензола фракцией газа термич. крекинга ($\sim$25% пропилена) в присутствии H_3PO_4 на кизельгуре при 200—240°, 30 *ат*, синтез триптана по р-ции $(CH_3)_2C{=}CHCH_3 + 2CH_3Cl_2 + MgO \rightarrow CH_2{=}C(CH_3)C(CH_3)_3$ (I) $+ MgCl_2 + H_2O$ и последующим гидрированием I в триптан. При этом одновременно получается 2,3-диметилбутен-2, гидрируемый в диизопропил (II). Из смеси амиленов, полученных дегидратацией изоамилового спирта, при мол. отношении амилены: $CH_3Cl = 1:2$, 350—365°, 30 *ат* и времени контакта 2—2,5 мин. получено (вес.% на амилены): триптана (90%-ного) 34, II (85—90%-ного) 32, 2,3-диметилпентана 13, изооктанов 10. Осуществлен синтез II алкилированием изобутана C_2H_4 в присутствии $AlCl_3$: при мол. отношении изобутан: $C_2H_4 = 8:1$, 75—80° и 20 *ат*; алкилат содержит 60% II. Полимеризацией пропилена в присутствии H_3PO_4 на кизельгуре получены полимеры, содержавшие до 40% гексиленов, которые имели в основном по одной боковой CH_3-группе. Изучены условия полимеризации изобутилена (с $AlCl_3$), находящегося во фракции газа термич. крекинга (11—22% изобутилена), в полиизобутилен с мол. в. 12 000—27 000, образцы которого были изготовлены на укрупненной опытной установке. А. Равикович

71633. **Часть II. Непрерывные опыты с катализатором — силиковольфрамовой кислотой на носителе.** Верстаппен, Уотерман (Part II. Continuous experiments with the catalyst on carrier. Verstappen J. J., Waterman H. I.), J. Inst. Petrol., 1955, 41, № 383, 347—351 (англ.)

Для полимеризации пропилена (I) в высокооктановые тетрамеры (II) предложен активный катализатор (К), состоящий из силиковольфрамовой к-ты (III), нанесенной в кол-ве 20 вес.% на боксит (в основном тригидрат Al, по-видимому, со структурой гиббсита). К получают пропиткой боксита водн. р-ром III, выпариванием воды при 100° и сушкой при 110—120°. Изменение содержания влаги в К (сушкой при 120, 150, 200 и 260°) не влияет на его активность. При работе на 50%-ной пропан-пропеновой смеси без рециркуляции при 150—180°, давл. 80—120 *ат* и объемной скорости подачи сырья 1,836—4,5 *л/кг* К в 1 час содержание II в жидком продукте 20—24 вес.%, что соответствует конверсии I до 95%. Преимущества разработанного К

перед К процесса UOP (твердая H_3PO_4 на кизельгуре) состоят в следующем: а) не требуется инжекции воды с сырьем, что снижает до минимума забивку слоя К; б) т-ра реактора значительно ниже, что понижает коксообразование на поверхности К; в) выход II в продуктах р-ции при работе без рециркуляции почти в 2 раза выше и г) возможно применять реакторы меньшего объема, благодаря более высокому насыпному весу К. Недостаток нового К — его высокая стоимость. Часть I см. РЖХим, 1958, 48062.

З. Векслер

71634. Новые успехи в производстве этилена. Шервуд (Nuovi progressi nella produzione di etilene. Sherwood P. W.), Riv. ital. petrol., 1956, **24**, № 274, 47—51 (итал.)

Подробно рассмотрены способы получения C_2H_4 (I) крекингом C_2H_6 и C_3H_8 и использования I (получение C_2H_5OH, C_2H_4O, $C_6H_5CH:CH_2$, C_2H_5Cl, $C_2H_4Cl_2$, полиэтилена и т. д.). Рассмотрены факторы, влияющие на выход I: т-ра, давление, скорость газовой струи, катализаторы. Описана новая установка для произ-ва I, состоящая из вертикального змеевика с 4 ярусами горелок вокруг него; каждый ярус можно включать и выключать отдельно, что придает установке большую гибкость в работе. Газовая смесь (CH_4 25—30%, C_2H_6 50—65%, C_3H_8 10—20%) поступает со скоростью 2264 *м³/час*, т-ра крекинга 855° выход I 65—72%. При рециркуляции смеси и регулировании т-ры змеевика по зонам выход можно довести до 80%.

З. Бобырь

71635. Получение бутадиена из этилового спирта в псевдоожиженном слое. Эсайан, Чолан (Butadienă din alcool etilic in strat fluidizat. Esayan Mariana, Ciolan I.), Rev. chim., 1956, **7**, № 1, 31—34 (рум.; рез. русск., нем.)

Приводятся первые результаты лабор. опытов получения бутадиена (I) по способу Лебедева из этилового спирта (II) в подвижном слое катализатора (К). Опыты проводились на установке с реактором в виде стеклянной трубки диам. 24 *мм* в нижней части, заполненной К, и 45 *мм* в верхней части, служащей для осаждения частиц К, поднятых потоком газов. Пары II предварительно нагревались до т-ры р-ции и равномерно распределялись по массе К, проходя через пористую стеклянную пластинку, на которой находился слой К. Размер гранул К 75—100 μ. С этим же К проводились параллельные опыты в неподвижном слое. Выход I зависит от т-ры р-ции и достигает максим. при 420°: при времени контакта 3,8, 3,9 и 4 сек. и т-рах 400, 420 и 440° получен выход I соответственно 67,5, 71,5 и 67% и степень конверсии II 23,2, 34,5 и 47%. Автор приходит к выводу, что работа с подвижным слоем К дает лучшие результаты по выходу и степени чистоты I. Кроме того, при регенерации К исключаются местные перегревы, обусловливающие выход его из строя; при р-ции т-ра держится равномерно по всей массе К. Введение циркуляции К обеспечит непрерывность процесса, сохранение максим. выхода благодаря непрерывному освежению К регенерированным, и использование тепла, выделяющегося при регенерации К.

Г. Маркус

71636. Исследования по хлорированию изобутилена. Штриглер (Erfahrungen beider Chlorierung von Isobutylen. Striegler Arndt), Chem. Technik, 1957, 9, № 9, 523—529 (нем.)

Исследовано хлорирование (X) изобутилена (I) в лабор. масштабе (в газовой фазе) и на модельной установке (жидкофазное). В продуктах X, перегоняющихся до 80°, определены металлилхлорид (II), 1,1-диметилвинилхлорид (III) и 0,5—1% *трет*-бутилхлорида. Кубовые остатки с т. кип. > 80° (15—30%) содержали нежелательные продукты присоединения и полихлориды (65—70% 1,2-дихлоризобутана). Монохлориды хорошо отделяются перегонкой от дихлоридов и высших продуктов X ректификацией. Лабор. опыты проводились с мол. соотношением $I:Cl_2 = 2:1$ (более высокие соотношения не дают преимуществ), при оптимальной т-ре 69—70° (84,5—86,7% монохлоролефинов). Присутствие изобутана, N_2 или воздуха не мешает X в этих условиях. Повышение т-ры приводит к увеличению кол-в в-в, кипящих при > 80°. Изменение времени контакта от 0,7 до 7 сек. не влияет на состав продуктов X. В опытах на модельной установке, для борьбы с возможными перегревами при переходе к более крупным масштабам, X подвергали жидкий I, который распыляли хлором в смесительном сопле. Влияние материала реактора (кварц, стекло, фарфор и железо) заметно не сказывается на результатах опытов. Выявлено решающее значение быстрого и хорошего перемешивания компонентов. Исследованы также термич. стабильность II, III и 1,2-дихлоризобутана и предложен механизм X I, состоящий в промежуточном образовании иона карбония за счет присоединения Cl+ к олефину, с возможной затем р-цией иона карбония по трем направлениям: 1) и 2) превращение в II или III в результате отщепления H+ от различных атомов C и 3) присоединение Cl- с образованием 1,2-дихлоризобутана. Описано удобное препаративное получение **III**. Проведены ориентировочные опыты по действию на I Br_2 и равномолекулярной смеси Cl_2 и Br_2.

Н. Дабагов

71637. Исследования в области хлорирования газообразных парафиновых углеводородов и некоторых превращений алкилхлоридов. Топчиев А. В. (Die Chlorierung von niederen Paraffinkohlenwasserstoffen und einige Umwandlungen der Alkylchloride. Toptschijew A. W.), J. prakt. Chem., 1955, 2, № 4, 185—195 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 5484.

71638. Гидрирование альдегидов, полученых карбонилированием дизельной фракции сланцевой смолы. Кецлах М. М., Рудковский Д. М., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 3, 1—7

Карбонилированную дизельную фракцию сланцевой смолы и выделенные из нее отдельные фракции, выкипающие до 100°, 100—150° и 150—200°, гидрировали под давл. 180—200 *атм* при 200—325° в статич. и в проточной системах, над катализаторами (К) $2NiS \cdot WS_2$ и $NiS \cdot WS_2$, нанесенными на Al_2O_3, и над медно-хромово-бариевым К. Оптимальные результаты при гидрировании широкой фракции карбонилированной смолы в проточной системе получаются при применении последнего К при объемн. скорости подачи 1—2 объема на 1 объем К, при 300°. Отравления К не наблюдаются.

Н. Гаврилова

71639. О высокомолекулярных спиртах, получаемых по методу оксосинтеза. Хатч, Торн, Уиксон (Watch these oxo alcohols. Hatch Lew's F., Thorn J. P., Wickson E. J.) Petrol. Refiner, 1957, **36**, № 8, 141—145 (англ.)

Краткое изложение сущности оксосинтеза с приведением технологич. схемы процесса и обзор физ.-хим. свойств получаемых по этому методу изооктилового, децилового и тридецилового спиртов (~50 000 *т* в 1957 г.) и некоторых их производных (фталатов, адипатов, азелаинатов, себацинатов, фосфатов, гликолятов, меркаптанов и др.) и их применения в качестве пластификаторов, смачивающих и очищающих в-в, модификаторов синтетич. каучука, гербицидов, синтетич. смазочных масел и добавок к смазочным маслам, р-рителей, отдушек, противоокислителей, антикоррозийных в-в, гидравлич. жидкостей и др.

Я. Кантор

71640. Влияние добавки метилового спирта на реакцию окисления пропана. Бейдер С. Я., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1958, № 2, 15—18

В опытах по окислению C_3H_8 кислородом воздуха, а также в присутствии CH_3OH с участием NO и без нее показано, что первичным продуктом процесса окисления C_3H_8 является CH_3OH, причем р-ция окисления протекает по схеме $C_3H_8 \rightarrow CH_3OH \rightarrow CH_2O \rightarrow CO$. Найдено, что CH_3OH инициирует р-цию окисления при добавлении к воздушно-пропановой смеси в незначительных кол-вах; большие конц-ии CH_3OH не эффективны. Из резюме автора

71641. Влияние насадки реактора на процесс окисления пропана. Бейдер С. Я., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 9, 10—13

Проведена работа в одной из перспективных областей химич. переработки газов по процессу окисления парафиновых углеводородов в ценные кислородсодержащие соединения. Исследовано высокотемпературное (650—700°) окисление пропана в присутствии окислов железа в реакторе лабор. типа, заполненном насадкой (для получения формальдегида). П. Коржев

71642. Производство этилмеркаптана из технического спирта. Думитреску (Fabricarea etilmercaptanului din alcool industrial (frunţi — cozi). Dumitrescu C.), Petrol şi gaze, 1957, 8, № 5, 260—264 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

В лабор. условиях и на опытной установке изучен процесс получения C_2H_5SH (I), применяемого для придания запаха естественному и жидкому газу, из $C_2H_5SO_4H$ (II) и NaHS (III). Показано, что выход I снижается с 53 до 47% при снижении конц-ии исходного C_2H_5OH (IV) от 96 до 93%, однако, учитывая, что стоимость 96%-ного ректификата в 3,5 раза больше технич. 93—94%-ного IV, экономически выгоднее использовать последний. Изучено влияние конц-ии и кол-ва H_2SO_4 (V) и кол-ва III на выход I: максим. выход I при отношении к-та : технич. IV = 1 : 1 и расходе III 45 *г* (в пересчете на серу) на 100 *мл* IV получен при использовании смеси, состоящей из 75% 20%-ного олеума и 25% 96%-ной V. На опытной установке емк. 75—80 *л* установлены оптимальные условия процесса: уд. вес технич. IV максим. 0,820; соотношение олеум : 96%-ная V = 3 : 1; объемное отношение к-та : спирт = 1 : 1; серы в III на 100 *л* IV 45 *кг*; выход 75%-ного I 40% (на IV); кол-во регенерированного IV 30%; кол-во регенерированной серы, в виде III, 25%. На основе полученных результатов приводятся технологич. схемы получения III и I. Получение III предусматривается по двум схемам: из Na_2S, получаемого из Na_2SO_4 — побочного продукта процесса произ-ва I, и из H_2S крекинг-газов, абсорбцией известью и превращением $Ca(SH)_2$ в III при помощи Na_2CO_3. Показано, что стоимость I будет значительно снижена при замене технич. IV на синтетич. IV из этилена и Na_2S на H_2S из крекинг-газов. Г. Маркус

71643. Влияние выхода дистиллята на разделение компонентов смеси н-гексана, метилциклопентана и бензола при экстрактивной ректификации анилином. Готхард, Готхард (Influenţa randamentului de distilare asupra separării componenţilor amestecului N-hexan metilciclopentan benzen prin rectificare extractiva cu anilină. Gotthard F., Gotthard Martha), Rev. chim., 1956, 7, № 11, 634—638 (рум.; рез. русск., нем.)

Приведены результаты опытов экстрактивного разделения с анилином смеси, содержащей (в вес.%) циклопентана 1,5; 2-метилпентана 33,3; *н*-гексана 33,2; метилциклопентана 19 и бензола 13, на лабор. ректификационной колонке эффективностью 33 теоретич. тарелки. Выход нафтенов (I) в остатке резко падает при кол-ве дистиллята > 65%; при выходе дистиллята 73—75% конц-ия I в остатке максим. (53—55%), после чего резко падает; при выходе дистиллята до 80% остаток содержит еще значительные кол-ва парафинов (II) (от 3 до 29,6%). Оптимальная рекомендуемая технологич. схема выделения метилциклопентана предусматривает двухступенчатую экстрактивную ректификацию; первая колонна работает при выходе дистиллята ниже 73—75% для обеспечения большого выхода I в остатке, который подвергается вторичной экстрактивной ректификации. На второй колонне получают тяжелую фракцию без I и легкую фракцию, содержащую помимо II, бензол и I, которую рециркулируют на первую колонну. Г. Маркус

71644. Алкилирование ацетиленом мета-, орто- и пара-крезолов. Вайсер В. Л., Поликарпова А. М., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 3, 469—472

Изучено алкилирование *м*-крезола (I) ацетиленом (II) в присутствии катализатора $H_3PO_4 \cdot BF_3$ и HgO в CH_3OH с образованием этилиден-ди-крезола (III) через промежуточную стадию винилкрезола. При оптимальных условиях (т-ра 25—30°, скорость пропускания I 1—4 *л* в час, продолжительность р-ции 3 часа, кол-ва I 20 *мл*, катализатора 10 *мл*, CH_3OH 50 *мл* и HgO 1—2 *г*) выход III 98%. С *о*- и *п*-крезолами аналогичная р-ция идет при 65—70°. Толуол и фенол дают значительно меньшие выходы продукта алкилирования. Е. Покровская

71645. Промотированное окисление бензола в фенол в газовой фазе воздухом. Доналд, Дарлингтон (The promoted air oxidation of benzene to phenol in the gas phase. Donald M. B., Darlington M. E.), Industr. Chemist, 1958, 34, № 395, 8—15 (англ.)

Исследовалось влияние ряда переменных факторов (т-ры р-ции, конц-ии O_2, кол-ва водяного пара, длительности пребывания реакционной смеси в реакторе и др.) на парофазное окисление в фенол смеси бензола (I) с 10 мол.% циклогексана (II), что соответствует содержанию II в сыром коксовом I. Опыты проводились на лабор. установке с реактором — кварцевой трубкой, емк. 33 *мл* и отношением поверхность: объем = 1,67. Трубка находилась в электрич. печи с термостатич. регулировкой т-ры по всей длине реакционной зоны с точностью ±1°. На основании результатов исследований (приведены соответствующие кривые) выявлены оптимальные условия парофазного окисления сырого коксового I воздухом: соотношение сырой I: воздух = 1 : 1, т-ра реактора 585°, кол-во водяного пара — 5 молей на 1 моль сырого I, пребывание смеси в реакторе — 1,7 сек. При этом режиме конверсия I в фенол составляет 62%. Присутствующие в сыром коксовом I этилбензол и II действуют как промоторы р-ции, сами окисляясь в CO, CO_2 и воду. В качестве побочного продукта р-ции образуется дифенил, который может находить применение в качестве теплоносителя, а также в качестве компонента замедлителя в ядерном реакторе. Исследовано также промоторное действие ряда других в-в ($CHCl_3$, амилнитрата, толуола, диизопропилового эфира и др.) и предложен механизм р-ций. Я. Кантор

71646. Скорость нитрования бензола нитрующей смесью. Бигс, Уайт (Rate of nitration on benzene with mixed acid. Biggs R. D., White R. R.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 1, 26—33 (англ.)

Для технологич. расчетов процесса нитрования C_6H_6 нитрующей смесью при получении $C_6H_5NO_2$ измерены скорости нитрования хорошо эмульгированной реакционной массы при 34—54°. Кислотная фаза (КФ) содержит от 1,6 мол.% HNO_3 и 27 мол.% H_2SO_4 до 35 мол.% HNO_3 и 0 мол.% H_2SO_4; органич. фаза содержит 4—95% C_6H_6, относительный объем кислотной

и органич. фазы составляет 25—80% КФ. Скорость р-ции зависит от состава фаз, т-ры и объемного % КФ. Выведено ур-ние для расчета скорости р-ции нитрования C_6H_6 нитрующей смесью при хорошем перемешивании: $R = (1{,}233 \times 10^8) X_N X_B (V_A + 0{,}0252 V_A^2) \cdot (X_N + 1{,}56 X_S - 0{,}23 X_W)^{8521/T - 13{,}23}$ [R — скорость нитрования; X_N — содержание HNO_3 КФ в молях; X_B — содержание C_6H_6 в органич. фазе (не содержащей к-ты) в молях; X_S — содержание H_2SO_4 в КФ в молях; X_W — содержание воды КФ в молях; V_A — об.% КФ; T — т-ра в °K]. В. Уфимцев

71647. Восстановление нитробензола окисью углерода в производственных условиях. Глазер, Ван-Бенеден (Die Reduktion des Nitrobenzols mit Kohlenoxyd unter technischen Bedingungen. Glaser F., Van Beneden R.), Chem.-Ingr.-Techn., 1957, 29, № 8, 512—517 (нем.; рез. англ., франц.)

Термодинамическими расчетами доказана возможность восстановления $C_6H_5NO_2$ (I) с помощью CO (II) в C_6H_5NO (III) и в азобензол (IV). Исследованы кинетика, катализ и механизм р-ций. При атмосферном давлении и в отсутствие катализатора (γ-Al_2O_3) выход IV незначителен: при 460° отношение III : IV = 1 : 0,8, тогда как в присутствии катализатора III : IV = 1 : 4,6. С повышением давления, т-ры и длительности контакта выход IV повышается и достигает максимума в 43,5% при ~ 425°/300 *ати*, мол. соотношении I : II = 1 : 30 и длительности контакта 7 сек.; не исключается возможность повышения выходов IV при более длительном контакте, но в проведенных опытах при контакте > 7 сек. не удавалось достаточно быстро отводить теплоту р-ции, что приводило к частичному термич. разложению I, чреватому опасностью взрыва. Кинетич. расчеты и экспериим. данные говорят за то, что в процессе восстановления I в III образуется активный продукт присоединения II к I; при дальнейшем протекании процесса образуются азоксибензол и IV, по-видимому, через промежуточный азодиоксибензол. Исходные продукты должны быть совершенно свободны от воды. В присутствии последней образующийся H_2 (за счет р-ции воды с II) частично восстанавливает IV в анилин, который с II дает C_6H_5CN, C_6H_5OH, HCN и другие побочные продукты. Приведены схема технологич. процесса при повышенном давлении, вертикальный разрез реактора и производственный баланс установки с месячной производительностью ~40 *т* IV, подтверждающий полную рентабельность предлагаемого процесса. Я. Кантор

71648. Исследование получения технического п,п'-диоксидифенилдиметилметана (диана). Нану, Ференци (Consideraţii asupra obţinerii *p,p'*-dioxidifenil-dimetilmetanului tehnic (dian). Nanu I., Ferenczy S.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. ştiinţe chim., 1956, 3, № 3-4, 31—43 (рум.; рез. русск., франц.)

В лабор. условиях изучено получение *п,п'*-диоксидифенилдиметилметана (2,2-дифенилолпропан) (I) путем конденсации фенола (II) с ацетоном (III) в присутствии H_2SO_4 (IV). В условиях, указанных в литературе, конденсация с HCl по сравнению с IV дает низкие выхода I (58% против 70—76%). Добавление 0,5 *г* этилксантогената калия (V) на 1 моль II снижает степень конденсации III под действием IV и ускоряет каталитич. конденсацию II с III. Аналогичное действие показывает метил-, пропил-, *н*-бутил и изоамилксантогенаты калия, взятые в одинаковых кол-вах по содержанию серы (0,2 *г* на моль II). В аналогичных условиях (на 1 моль II, 55 *г* IV и 0,5 *г* V) увеличение продолжительности конденсации от 1,25 до 7,5 час. увеличивает выход I от 32 до 84% по отношению к II. Разработан метод очистки сырого I путем 2—3-краткого кипячения с 4-кратным кол-вом воды после нейтр-ции р-ром NH_3; декантация воды при 55°. Растворимость I в теплой воде < 1%, в холодной воде 0,036%; I из промывных вод может быть регенерирован. Приводится обзор и анализ методов получения I по литературным данным. Библ. 34 назв. Г. Маркус

71649. Получение N-винилимидов. Хопф, Мюлеталер (Darstellung von N-Vinylimiden. Hopff Heinrich, Mühlethaler Bruno), Kunststoffe-Plastics, 1957, 4, № 3, 257—264 (нем.)

N-винилимиды (I) получают отщеплением HCl от N-β-хлорэтилимидов при помощи оснований, пиролизом N-β-ацетоксиэтилимидов с отщеплением CH_3COOH или винилированием имидов дикарбоновых к-т винилацетатом в присутствии $HgSO_4$. 70 *г* N-β-ацетоксиимида дигликолевой к-ты пропускают в течение 62 мин. через трубку, заполненную кольцами Рашига и осажденным мелом, при 560—570°. Получают 42 *г* пиролизата, содержащего 17 *г* N-винилдигликольимида (II), выход 34,5%. Аналогично получают N-винилфталимид, N-винилсукцинимид, N-винил-*цис*-гексагидрофталимид (III) (т-ра р-ции 450—500°, выход 69%), N-винил-*цис*-Δ^4-тетрагидрофталимид (IV), N-винил-Δ^1-тетрагидрофталимид (т-ра р-ции 480—500°, выход 72%), N-винилимид нафталиндикарбоновой-1,8 к-ты, т. пл. 172—173°, выход 89%, ди-N-винилимид пиромеллитовой к-ты. Получение N-винил-1,4,5,6,7,7-гексахлорэндометилентетрагидрофталимида по этому методу оказалось неудачным, так как исходные в-ва в условиях пиролиза распадаются на гексахлорциклопентадиен и малеиновый ангидрид. Смесь *цис*-гексагидрофталимида с винилацетатом нагревают в присутствии $HgSO_4$ при 48° в течение 96 час. Получают III, т. пл. 63—64°, выход 4,1%. Аналогично получают (даны т. пл. в °C и выход в %) N-винилсахарин, 130—131, 3,6; II, 47—48, 2,9; IV, 88—89, 2,2. I очищают перекристаллизацией из спирта, последующим переосаждением пентаном из толуольных р-ров и высушиванием в глубоком вакууме при ~20°. Исследована способность I к полимеризации. Получены сополимеры I с метилметакрилатом и определены их т-ры размягчения (126—182°). Получены блокполимеры с I, найдены их т-ры размягчения (116—218°) и определена устойчивость по отношению к р-рителям. М. Каплун

71650 С. Реактивы. Азур I (Azur I). Чехосл. стандарт, 686934: 1956

Химическая ф-ла: $C_{14}H_{14}N_3ClS$.

71651 П. Производство алифатических углеводородов (Production of aliphatic hydrocarbons) [Imperial Chemical Industries, Ltd.]. Англ. пат. 734431, 3.08.55

Олефиновые или парафиновые углеводороды получают гидрогенизацией соответствующих гликолей в присутствии катализаторов: Ni, Cu, смешанного хромита Ba и Cu, сплавов Ni-Al (42% Ni), Cu-Al (55% Cu), Cu-Si (80—92% Cu), сульфидов W и Mo, при т-ре 150—400° и давл. H_2 5—500 *ат* в жидкой или паровой фазе. В случае ацетиленового гликоля гидрогенизацию сначала ведут в жидкой фазе при 60—80°. Пример. Водн. р-р 2,5-диметилгексен-2,5-диола при пропускании с H_2 над Ni при 195° на 99% превращается в смесь, содержащую главным образом 2,5-диметилгексан, 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран и небольшие кол-ва 2,5-диметилгексена-2 и 2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидрофурана. В. Щекин

71652 П. Очистка ненасыщенных углеводородных газов. Редкей (Purification of usaturated hydrocarbon gases. Redcay Aaron K.) [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2735879, 21.02.56

При переработке этилена в полиэтилен примесь ацетиленовых углеводородов (АУ) не должна превышать

0,015, а в других процессах 0,1%. Предложен метод избирательной гидрогенизации АУ в смеси с олефинами на Co-Mo-катализаторе в присутствии водяных паров (ВП). Процесс ведут в зависимости от условий при т-ре 175—315°, давл. 1—100 *ат*, добавке ВП от 1,5 до 11 об.% (соответственно насыщению при избранном давлении и т-ре ~ 50°) в присутствии H_2 от теоретич. кол-ва до 50 об.%. Способ применим для гидрогенизации АУ в газах крекинга. Пример. Смесь газов крекинга с содержанием CH_4 34,1; H_2 26,7; C_2H_4 32,8 и ВП 1,9 об.% и небольших кол-в C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, бутанов, бутадиена, CO, CO_2 и N_2, а также 0,4% C_2H_2, пропускали с объемной скоростью 1000 над катализатором в таблетках, содержавшим 3,3 вес.% молибдата Co на активированной окиси Al, при 230° и давл. 6 *ат*. Содержание C_2H_2 в отходящем газе снизилось до 19 ч. на 1 млн.; около 1,5 об.% C_2H_4 гидрировалось в C_2H_6.
М. Энглин

71653 П. **Очистка от серы олефинов для оксосинтеза.** Мерцуэйллер, Бетс (Desulfurization of oxo feeds. Mertzweiller Joseph K., Betts Joseph L.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2765357, 2.10.56

Углеводороды (олефины, нафтены, топливо) очищают от S-содержащих в-в до конц-ии S $\leqslant$ 0,001% сополимеризацией в среде жидкого углеводорода дивинила (I) и стирола (II) при $\leqslant$ 80° в присутствии катализатора полимеризации — мелкораздробленного щел. металла (напр., Na). Полученные S-содержащие полимеры удаляют, очищ. олефины направляют на оксосинтез. 250 вес. ч. гептеновой фракции олефинов очищают при 37,7—71°, 0,21—0,28 *ат* в течение 4—30 час. полимеризацией в ней 80 вес. ч. I, 20 вес. ч. II в присутствии 2 вес. ч. Na и 0,3, вес. ч. *изо*-C_3H_7OH. Диоксан, диэтиловый и диизопропиловый эфиры понижают скорость р-ции. Смесь при 54° обрабатывают CH_3COOH, нейтрализуют безводн. NH_3, фильтруют и перегоняют. Содержание S понижается с 0,0017% до 0,0004%; I и NH_3 возвращают в процесс. Дана схема.
Ю. Голынец

71654 П. **Метод получения ацетиленовых углеводородов.** Хаппел, Марсел (Manufacturing process for acetylenic hydrocarbons. Happel John, Marsel Charles J.), Пат. США 2752405, 26.06.56

Ацетиленовые углеводороды (АУ) получают пиролизом *трет*-C_4H_9OH, *изо*-бутилена или их смеси с 80—90 мол.% пара при 850—1050° при времени контакта 0,001—0,01 сек. Горячие крекинг-газы (КГ) немедленно поступают в зону охлаждения, где охлаждаются, по крайней мере, до 500°. Охлажденные КГ, содержащие АУ, фильтруют от твердых загрязнений, охлаждают и обезвоживают. Поток КГ затем конденсируют и подвергают однократному испарению, чтобы получить жидкий поток, более богатый АУ, чем первоначальные КГ пиролиза. Конц. газовый (или жидкий) поток фракционируют под давлением и получают фракцию богатую $CH_3C{\equiv}CH$. Более легкие компоненты и непрореагировавшее сырье рециклизуют. При указанных условиях получают также $CH_2{=}C{=}CH_2$. Приведены технологич. схемы и подробное описание процесса.
М. Павловский

71655 П. **Повышение прочности геля растительных восков.** Уайлдер (Improving gel strength of vegetable waxes. Wilder Edward A.) [S. C. Johnson & Son, Inc.]. Пат. США 2772301, 27.11.56

Предложен способ этерификации растительных восков (*Syagrus coronata*, сахарного тростника, эспарто, канделильского и др.). Продукт, получаемый в результате этерификации, отличается от исходного значительно повышенными желирующими свойствами. Воск этерифицируют малеиновым, янтарным или глутаровым ангидридами с таким расчетом, чтобы 40—85% свободных гидроксильных групп вступило в р-цию этерификации. Меньшая степень этерификации не дает требуемого повышения желирующих свойств, а большая в предлагаемых условиях невыполнима. Видоизмененные воски обладают такими же желирующими свойствами, как и карнаубский воск и могут заменить последний. Расплавленный воск нагревают до 130—140°, при непрерывном перемешивании добавляют рассчитанное кол-во ангидрида и продолжают перемешивать 2 часа, поддерживая указанную т-ру. Избыток ангидрида удаляют промыванием водой с последующим пропусканием через горячую смесь инертного газа. Приведены примеры.
А. Кононов

71656 П. **Получение аддуктов мочевины и тиомочевины в присутствии водного раствора моноэтиламина.** Аккерман (Preparation of adduct of urea or thiourea in the presence of an aqueous solution of monoethylamine. Ackerman Joseph L., Jr) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2758108, 7.08.56

Процесс образования аддуктов мочевины (I) и органич. соединений с нормальной цепью, а также аддуктов тиомочевины (II) и соединений с разветвленной цепью, используемый для разделения смесей этих соединений, активируют добавками моноэтиламина (III) или других аминов или NH_3. I образует аддукты с насыщ. и ненасыщ. *н*-углеводородами с 6—50 атомами С, их OH-, NH_2-, Cl- и SH-производными, а также кетонами и сложными эфирами *н*-спиртов и *н*-кислот. Аддукты не образуются с соединениями, имеющими < 6 атомов С, а также с разветвленными и ароматич. соединениями. II образует аддукты с разветвленными углеводородами, имеющими 5—50 атомов С в прямой цепи и 1—20 атомов С в боковых цепях, а также их OH-, NH_2-, SH- и кетопроизводными. Аддукты после промывки разлагают, нагревая до 18—32° в присутствии воды и до 66—93° в ее отсутствие. Продолжительность р-ции может колебаться от 1 мин. до 24 час. При 22° и атмосферном давлении 10 вес. ч. 70%-ного водн. III, насыщ. I, моментально образуют аддукт с 1—2 вес. ч. *н*-цетана, *н*-октадекана, 1-децена, *н*-октана, *н*-гептана, метилового эфира ундекановой к-ты, 2-амино-*н*-октана, *н*-гептанола, *н*-октанола, ди-*н*-бутилкетона, *н*-гептилбромида. С безводн. пиридином или 50%-ным водн. α-пиколином (вместо III), насыщ. I, *н*-цетан образует аддукт через 5—15 мин. II в присутствии этих активаторов не дает аддуктов с перечисленными в-вами даже при длительном стоянии. Аналогично в 70%-ном водн. III, насыщ. II, моментально образуется аддукт с изооктаном, цетилдиметиламином и метил-*н*-бутилкарбинолом. В безводн. пиридине, насыщ. II, моментально образуется аддукт с изооктаном. В остальных примерах описано применение в качестве активаторов 25%-ного водн. этилендиамина, разб. водн. триметиламина, ди-*н*-пропиламина, этаноламина и формамида.
Н. Дабагов

71657 П. **Способ получения продуктов хлорирования метана** (Verfahren zur Herstellung von Methanchlorierungsprodukten) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 946891, 9.08.56

CH_4 хлорируют без внешнего охлаждения или обогрева и т-ру экзотермич. р-ции поддерживают тем, что во время р-ции объемное отношение циркулирующих в реакторе газов и поступающей в реактор свежей газовой смеси (циркуляционное отношение) держат на уровне > 3 : 1, а свежую газовую смесь вводят в реактор с такой т-рой, при которой максим. т-ра в реакторе ниже т-ры разложения продуктов р-ции. Приведена схема установки. Состав продуктов р-ции в широких пределах зависит от т-ры поступающей в реактор свежей газовой смеси, состава последней, в частности содержания в ней Cl_2, и величины циркуля-

ционного отношения. Приведены результаты хлорирования при различных условиях. Преимущества способа: 1) возможность получения смесей с различным соотношением хлоропроизводных CH_4, причем при избытке CH_4 по отношению к Cl_2 предпочтительно образуются CH_3Cl и CH_2Cl_2; 2) независимость нагрузки реактора от его поверхности; 3) возможность применения реактора любых размеров, поскольку обогрев его необязателен, а начальная т-ра р-ции достигается путем предварительного пропускания через него газовой смеси из теплообменника, минуя смеситель для Cl_2. Я. Кантор

71658 П. Метод производства фторуглеродов. Пассино, Титерс, Мантелл (Method of producing fluorocarbons. Passino Herbert J., Teeters Wilber O., Mantell Russell M.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2770660, 13.11.56

Через слой материала, содержащего углерод (графит, кокс и т. д.), с размером частиц 5—250 μ (чаще 10—100 μ), снизу вверх пропускают F и инертный газ (азот, аргон, неон, тетрафторметан) для поддержания материала в псевдоожиженном состоянии. Соотношение между кол-вами инертного газа и F от 10 : 1 до 50 : 1 при т-ре 190—496° и давл. 1—3 *атм*. Для увеличения выхода добавляется катализатор — галогениды Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Fe, Co, Ni в кол-ве 8—12%. Наилучшие результаты дает $HgCl_2$. Полученные фторуглероды содержат ⩾ 5 атомов С в молекуле. Проведение лабор. опытов подтвердило правильность выбранных условий. М. Пасманик

71659 П. Гидратирование этилена в этиловый спирт. Моррелл, Роби (Hydration of ethylene to ethanol. Morrell Charles E., Robey Richard F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канадск. пат. 515716, 16.08.55

Патентуется улучшенный способ получения этилового спирта. Смесь углеводородов, содержащую этилен (I) и 0,1—5% пропилена (II), контактируют с 95—100%-ной H_2SO_4 при 60—100° и давл. 20—32 *ати*, причем получается кислый экстракт, содержащий 1,0—1,3 моля I на 1 моль H_2SO_4; этот экстракт снова контактирует со смесью углеводородов, содержащий I в течение 1—3 час. при 80—110° и том же давлении, и получают экстракт, содержащий 1,4 моля I на 1 моль H_2SO_4 и производные II, не гидролизующиеся в изопропиловый спирт. Экстракт гидролизуют водой и получают этиловый спирт. Е. Покровская

71660 П. Получение спиртов оксосинтезом. Гуин, Херш (Production of alcohols by oxo process. Gwynn Bernard H., Hirsch Joel H.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2743302, 24.04.56

Спирты получают гидрированием при 161—177°, 105—315 *ат*, об. скорости 0,1—2, смеси продуктов оксосинтеза, полученных из олефинов (I), CO, H_2 при 127—238°, 105—315 *ат* в присутствии Co-катализатора. В присутствии устойчивого к действию Co катализатора (содержащего окислы Cr, Cu, Mn, Cd и промотор, напр. BaO) альдегиды гидрируются в спирты, а непрореагировавшие I не гидрируются. Затем смесь охлаждают до 43°, понижают давление до 7 *ат* (для выделения CO, H_2 и разложения карбонила Co), выделяют CO и H_2 в сепараторах, а металлич. Co — в наполненных пемзой адсорберах. Co в виде нафтената, лаурата, пальмитата и т. п., CO и H_2 возвращают в процесс. Непрореагировавшие I выделяют, изомеризуют при 260° и атмосферном давлении в присутствии Al_2O_3 в смесь исходного состава для оксосинтеза и возвращают в процесс. Нониловые спирты получают при 155° 245 *ат* из смеси 84% диизобутилена-1 (II) и 16% диизобутилена-2 (III) в змеевиковом реакторе (диаметр трубки 50,8 *мм*, длина 760 *м*). Альдегиды гидрируют при 155°, 245 *ат* в присутствии катализатора, содержащего 51% CuO и 49% окиси Cr_2O_3. Непрореагировавшие I, содержащие 30% II и 70% III, изомеризуют. Дана технологич. схема. Ю. Голынец

71661 П. Выделение спиртов из продуктов гидратации олефинов (Recovery of alcohols from hydration of olefins) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 727721, 6.04.55

Чистые свободные от эфиров спирты получают взаимодействием олефина с паром в реакционной зоне в присутствии катализатора гидратации при 200—250° и давл. 3,5—70 *ат*. Образующуюся парообразную смесь продуктов р-ции, содержащую спирт. эфир и непрореагировавший олефин, разделяют в зоне экстрактивной дистилляции, в которой в качестве р-рителя применяется вода и поддерживаются те же т-ра и давление, что и в реакционной зоне. Эфир и непрореагировавший олефин рециркулируются. В качестве катализатора применяют разб. H_2SO_4 или H_3PO_4, а также H_3PO_4 на носителе, напр. на Al_2O_3. Приведена технологич. схема. Г. Марголина

71662 П. Производство химикалиев [окиси этилена]. Гарднер, Шёнбрунн (Production of chemicals. Gardner James H., Schoenbrunn Erwin F.) [National Research Corp.]. Пат. США 2775510, 25.12.56

Окись этилена (I) и H_2O_2 получают окислением этана (II) O_2 при 450—550° и давл. 1,05—7 *ат* в присутствии инертных разбавителей (CO, CO_2, CH_4). Для предотвращения взрыва конц-ия O_2 в реакторе не должна превышать 15%. Рекомендованы инертные, не катализирующие окисления материалы для покрытия стенок реактора (типа «викора»). После извлечения H_2O_2 и I газы, содержащие II и этилен, могут быть рециклизованы. Приведена технологич. схема процесса. 1,94 объема II и 1,97 объема O_2 смешивают с 59,4 объемами рециклизата. Полученную смесь состава (в %) II 30,8, C_2H_4 25, CO 21, CO_2 6,2, CH_4 6,6, H_2 3,4, O_2 7,6 пропускают через цилиндрич. реактор диам. 1,66 *см* и длиной 83 *см* при 486°, время контакта ~ 1 сек. Из горячих газов охлаждением при 0° выделяют H_2O_2, немного CH_3CHO и CH_2O. Из оставшихся газов при 0° противотоком фосфатного буфера (pH 6, 0,002 объема р-ра на 1 объем газа при стандартных условиях) извлекают I. За один цикл получают (в %) I 35,8, CH_3CHO 13,3, CH_2O 21,3, CO 18,6, CH_4 5,5 и H_2O_2 0,29. Н. Маторина

71663 П. Двустадийное окисление олефинов с применением псевдоожиженного катализатора. Драммонд, Гулд, Кацен (Two stage oxidation of olefins using a fluidized catalyst. Drummond Virgil D., Gould Merle L., Katzen Raphael) [The Vulcan Copper & Supply Co.]. Пат. США 2752363, 26.06.56

Окиси олефинов (напр., окись этилена) получают из газообразных олефинов (C_2H_4) и молекулярного O_2 (воздуха) при 100—400°, 0—14 *ат* (лучше 175—300° 7—10,5 *ат*) в псевдоожиженном слое, содержащем катализатор окисления (Ag или разлагающиеся с образованием Ag соединения, напр. Ag_2O), инертный материал (Al_2O_3, SiO_2, SiC, MgO) и неорганич. галоидид (НГ), напр. KCl, стабильный при т-ре р-ции и относительно медленно изменяющийся в атмосфере реакционных газов с образованием окислов или элементов. Катализатором, напр., является смесь Ag, Al_2O_3 и KCl с размерами частиц < 0,175 *мм* и имеет состав (вес.%) соответственно: а) 29,97; 70,0; 0,03; б) 29,70; 70,0; 0,30; или в) 19,97; 80,00; 0,03. Смесь газов движется по трубке со скоростью 0,152—0,609 *м/сек*. В верхней части реактора газы охлаждают в теплообменнике водой до 150° и обеспыливают на вертикальных свечеобразных фильтрах, покрытых слоем

частиц Al_2O_3. Далее газы охлаждают до 40° и отмывают из них окись олефина в скруббере водой, имеющей т-ру 10°. Газы освобождают от капель воды. 70—90% общего кол-ва газов (лучше 80%) смешивают со свежим олефином и O_2 и возвращают в реактор. Остальное кол-во газа смешивают с воздухом, увеличивая в ~2 раза конц-ию O_2 в газах и подают во вторую аналогичную систему, отличающуюся лишь кол-вом трубок в реакторе. Отходящие газы 2 системы после отмывки окиси олефина можно рециклизовать. Дана технологич. схема и схема реактора. Ю. Г.

71664 П. **Окисление перекисями.** **С м и т** (Oxidation with peroxides. S m i t h C u r t i s W.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2754325, 10.07.56

Гидроксилированные продукты с высоким выходом получают окислением H_2O_2 (I) соединений, содержащих олефиновую связь, в присутствии водорастворимых, легко регенерируемых катализаторов — гетерополикислот, содержащих элементы **VI** группы (S, Se, Te, Cr, Mo, W). Глицерин получают р-цией аллилового спирта (II) с **I**. В реактор, снабженный мешалкой и обратным холодильником, загружали (в вес. ч.): воды 1906, II 174 и селеновольфрамовой к-ты $H_7SeW_{12}O_{42}$ (III) 10,2, нагревали до 50°, добавляли 150 ч. 34%-ной I и через 2 часа т-ру поднимали до 70° в течение 1 часа. Конверсия **I** 89,9%. Глицерин выделяли перегонкой. Выделенная из водн. р-ра **III** может быть вновь использована как катализатор. Аналогичные результаты дает сульфовольфрамовая к-та, полученная смешением H_2SO_4 с вольфраматом Na при мол. соотношении 5 : 1, а также теллурвольфрамовая ($H_7TeW_{12}O_{42}$), 12-вольфрамомолибденовая и 12-вольфрамохромовая к-ты. Аналогичным методом в присутствии III гидроксилированы циклогексен в циклогександиол-1,2 в среде CH_3COOH (IV), малеиновая к-та **в** винную в водн. среде и **II** в глицеринмонохлоргидрин в HCl (к-та) в присутствии 12-молибденовольфрамовой к-ты (V). 2 моля 35,1%-ной I добавляли при перемешивании к 4 молям децена-1 в 1450 *г* **IV**, содержащей 65 *г* V, нагревали до 50° в течение 7 час., оставляли на ночь. Титрованием установлена полная конверсия **I**. Децен-1 отгоняли азеотропно с добавленной водой, воду и **IV** удаляли, остаток нагревали с 430 *г* CH_3OH и 23 *г* HCl, образующийся метилацетат удаляли и перегонкой выделяли декандиол-1,2, т. кип. 92—134°/2 *мм* и 103—125°/0,1 *мм*.

В. Курашев

71665 П. **Окисление органических соединений** (Process for the oxidation of organic compounds) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 725375, 2.03.55

При окислении органич. соединений **перекисью в** присутствии катализатора H_2WO_4 для отделения последней реакционную смесь обрабатывают при 50—100° водорастворимой солью, напр. $CaCl_2$, $(CH_3COO)_2Ba$, $MgNO_3$, $FeCl_3$, $(VO)_2(SO_4)_3$, Na_2SO_4, K_3PO_4 и $FeNH_4SO_4$, а также солями Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, ванадатами, сульфитами и формиатами. Добавляют 1—6 вес.% соли из расчета на H_2WO_4, в виде 5—20%-ного водн. р-ра; окисление аллилового спирта (I) водн. H_2O_2 в глицерин (II) проходит в 2 стадии при 40—60° и при 60—100°. Во 2-й стадии добавляют соль, H_2WO_4 коагулирует, ее отделяют центрифугированием и снова подают в р-цию. От продукта р-ции, содержащего **II**, отгоняют избыток **I**. Для отделения **II** от растворенной H_2WO_4 и растворимой в воде соли его проводят через слои катионообменного и анионообменного материала. Р-р NaOH, применяемый для регенерации анионообменного слоя, обрабатывают HCl (к-та) и солью для выделения новых порций H_2WO_4.

Е. Покровская

71666 П. **Способ непрерывного получения кислородсодержащих соединений.** **Н и н б у р г** (Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen. N i e n b u r g H a n s) [Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. b. H.]. Пат. ФРГ 948150, 30.08.56

Кислородсодержащие соединения (прежде всего — альдегиды и соответствующие им спирты) получают непрерывно методом оксосинтеза из олефина и смеси CO и H_2 (1 : 1), в присутствии металлич. Co или его растворимых в воде солей. Через вертикальный трубчатый реактор высокого давления емк. 1 *л* пропускают ежечасно при помощи насоса при 160° и 300 *ати* в направлении снизу вверх 1000 *мл* гексилена (I) (т. кип. 60—70°, йодное число 300, d^{20} 0,698) и 100 *мл* 2,5%-ного р-ра ацетата Co и одновременно вводят 10 $м^3$ смеси CO и H_2 (1 : 1). Образовавшийся неводн. р-р активного карбонила Co (0,03% Co) в I отделяют и пропускают непрерывным потоком в трубчатый реактор емк. 3,5 *л*, в который подают одновременно CO и H_2 при 180° и 300 *ати* давления с такой скоростью, что отводят 1 $нм^3$/*час* отработанного газа. Получают 900 *г/час* смеси, содержащей сырой гептиловый альдегид (уд. в. 0,835, йодное число ~15, что соответствует 95% конверсии I). Отделенный от р-ра карбонила Co водн. р-р ацетата Co содержит 0,28% Co и после подкрепления до 0,67% возвращается в производственный цикл.

О. Чернцов

71667 П. **Водорастворимые глицидные эфиры.** **У и л к с, С т и л** (Water-miscible glycidyl ethers. W i l k e s B e n j a m i n G., Jr., S t e e l e A r t h u r B.), [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2743285, 24.04.56

Водорастворимые глицидные эфиры монометиловых эфиров диэтиленгликоля, дипропиленгликоля и этиленпропилендигликоля общей ф-лы $CH_3O(C_2H_3R^1)O(C_2H_3R^2)OCH_2—CH—CH_2O$ (I) (R^1 и R^2 — H или CH_3) получают при взаимодействии эпихлоргидрина (II) с монометиловым эфиром дигликоля в присутствии катализатора, напр. BF_3, с последующим дегидрохлорированием полученного эфира хлоргидрина щелочью. **I** способны сообщать гидрофобным в-вам, содержащим активный водород, высокую растворимость в воде с образованием поверхностноактивных в-в; I при полимеризации дает полимер, который также смешивается с водой во всех пропорциях. К 8 молям монометилового эфира диэтиленгликоля, содержащего 1 *мл* эфирата BF_3, прикапывают при 75—85° 2 моля **II**, нагревают до 100° для завершения р-ции и перегонкой выделяют α-глицерилхлоргидриновый эфир монометилового эфира диэтиленгликоля (III), выход 1,8 моля. К эфирному р-ру 1,8 моля **III** при 10° прибавляют в течение 1 часа 72 ч. NaOH в виде 50%-ного водн. р-ра, нагревают в течение 2 час. до 100°, соль отфильтровывают, эфирный слой сушат Na_2SO_4, перегоняют и получают $OCH_2—CH—CH_2OC_2H_4OC_2H_4OCH_3$, выход **82%** т. кип. 95—97°/4 *мм*, $n^{24}D$ 1,4350. Аналогично из 10 молей метилового эфира дипропиленгликоля (полученного при взаимодействии 2 молей окиси пропилена с 1 молем CH_3OH) получают (выход 74%) α-глицерилхлоргидриновый эфир монометилового эфира дипропиленгликоля, т. кип. 125—136°/2 *мм*, дегидрохлорирование которого дает $OCH_2—CHCH_2OC_2H_3(CH_3)OC_2H_3(CH_3)OCH_3$, т. кип. 83—91°/3 *мм*, d_{20}^{24} 1,0010, $n^{24}D$ 1,4313.

Л. Волкова

71668 П. **Гидроформилирование олефинов.** **Г у и н, Х е р ш** (Hydroformylation of olefins. G w y n n B e r n a r d H., H i r s c h J o e l H.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2734922, 14.02.56

$CO + H_2$ в мол. соотношении 0,5 : 1 — 8 : 1, олефин или смесь олефинов с 4—16 атомами C и растворимую

в олефинах каталитически действующую Fe- или предпочтительно Co-соль высшей алифатич. к-ты (нафтеновой, 2-этилкапроновой, лауриновой, пальмитиновой или стеариновой) пропускают в турбулентном потоке (допускающем регулирование т-ры р-ции с точностью ± 11° и исключающем отложение катализатора) через обогреваемый циркулирующим теплоносителем змеевиковый реактор. Приведены схема установки и ее описание. 17 263 $м^3$ в сутки смеси $CO + H_2$, сжатой компрессором под давл. ~ 122,5 *ат* при ~ 177°, поступало через уравнительную башню в общую смесительную линию, куда через отдельную смесительную линию подавалось насосами под давл. ~ 122,5 *ат* и с т-рой ~ 32° ~25,3 $м^3$ в сутки гептенов и ~197 *кг* в сутки Co-соли 2-этилкапроновой к-ты в виде 6%-ного по весу р-ра в сольвент-нафте. Из общей смесительной линии жидкая смесь под давл. ~ 122,5 *ат* и с т-рой ~ 95° поступала в змеевиковый реактор длиною ~900 *м* и внутренним диам. ~ 75 *мм*, погруженный в кипящую под давл. ~ 3,6 *ат* воду с постоянным уровнем, причем т-ра в реакторе поддерживалась на уровне ~ 149°. Поступавшую в реактор смесь нагревали до т-ры р-ции ~ 149° в 1-й его части длиной ~ 90 *м* (участок предварительного нагрева), после чего немедленно начиналась р-ция гидроформилирования, продолжавшаяся до прохождения смеси через весь реактор. Продукты р-ции покидали реактор с т-рой ~ 155° и давл. ~ 122 *ат*. В этих условиях линейная скорость смеси была равна ~ 1,5 *м/сек*, продолжительность пребывания ее в реакторе 10 мин., число Рейнольдса ~258 000, а выход составлял ~ 12 300 *кг* в сутки C_8-альдегидов и ~1406 *кг* высококипящих продуктов при непрореагировавших ~ 6940 *кг* гептенов, ~ 6960 *кг* CO и ~ 500 *кг* H_2. Я. Кантор

71669 П. Способ получения газовой смеси для оксосинтеза. Эдер, Хельмс (Verfahren zur Gewinnung eines Gasgemisches für die Oxoreaktion. Eder Kurt, Helms Alfred) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 936567, 15.12.55

Богатый олефинами газ, полученный крекингом углеводородов, смешивают с отходящим газом оксосинтеза, углеводороды которого предварительно превращены в CO и H_2. Освобожденный от жидких продуктов р-ции оксосинтеза отходящий газ крекируют и образующийся газ, богатый олефинами, добавляют к основной газовой смеси. 52 ч. C_3H_8 при 800° крекируют в присутствии 12,3 ч. O_2 и получают газ состава (в %): C_2H_4 26,8; C_3H_6 7,6; H_2 14,3; CO 7,3; CO_2 3,7; CH_4 25,7; C_3H_8 10,7; другие насыщ. углеводороды 3,9. Этот газ смешивают с 73,7 ч. крекинг газа, полученного в конце процесса (см. ниже) и образовавшуюся смесь (в %) C_2H_4 15,3; C_3H_6 4,4; H_2 31,6; CO 23,2; CO_2 2,2; CH_4 14,9; C_3H_8 6,2 и других углеводородов 2,2, подвергают оксосинтезу над $(CH_3COO)_2Co$ при 200° и 500 *ат*. Жидкие продукты р-ции сначала при 200 *ат*, а затем при обычном давлении освобождают от газа, при этом после второй ступени получают газ состава (в %): C_2H_4 10,3; C_3H_6 1,2; H_2 6,7; CO 5,5; CO_2 11,2; CH_4 18,2; C_3H_8 32,4; другие углеводороды 14,5. Этот газ крекируют при 970° с 37,8 ч. O_2 и смешивают с 117,2 ч. конечного газа, полученного в этой степени расщепления, и 13 ч. H_2. Газ расщепления (249,2 ч.) содержит (в ч.) H_2 128,9; CO_2 106,2; CH_4 0,5 и CO_2 13,6. После отделения 117,2 ч. газа, необходимого для разбавления, освобождаются от 78 ч. CO_2, в результате чего получают 73,7 ч. газовой смеси, добавляемой к газу, полученному из C_3H_8 для приготовления смеси, подвергаемой оксосинтезу. Вместо C_3H_8 можно исходить из газа, полученного при расщеплении буроугольной смолы в генераторе в присутствии O_2. Дан еще один пример. Б. Энглин

71670 П. Способ и аппаратура для получения стабилизированных ненасыщенных эфиров путем расщепления ацеталей. Роттиг, Литен (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von stabilisierten ungesättigten Äthern durch Splatung von Acetalen. Rottig Walter, Liethen Otto) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 956500, 17.01.57

Ненасыщенные эфиры получают термич. или каталитич. (особенно в присутствии ароматич. сульфокислот) разложением алифатич., ароматич., нафтеновых или смешанных ацеталей при т-ре > 150—200°. Для получения устойчивых (не превращающихся в ацетали) эфиров продукты р-ции в газообразном состоянии пропускают через дефлегматор, заполненный зерненым в-вом основного характера или его водн. р-ром, а после конденсации продукты промывают в сосуде с водн. р-ром основания, которое может быть на носителе. Нагревают 1880 *г* $C_2H_5CH(OC_4H_9)_2$ и 2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, отгоняющуюся при 111—112° азеотропную смесь C_4H_9OH и $CH_3CH{=}CHOC_4H_9$ пропускают через дефлегматор, заполненный $NaHCO_3$, сконденсированую смесь проводят через 40%-ный р-р K_2CO_3. Полученный продукт за 14 дней изменяет йодное число с 134 до 133, тогда как при работе без $NaHCO_3$ и р-ра K_2CO_3 происходит изменение с 131 до 120 и продукт содержит 12% ацеталя. А. Дулов

71671 П. Оксосинтез с применением кобальтовой соли карбонила кобальта. Мерцуэйллер (Oxosynthesis using cobalt salt of cobalt carbonyl. Mertzweiller Joseph K.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2744936, 8.05.56

Олефиновые соединения обрабатывают CO и H_2 в зоне карбонилирования в присутствии Co-катализатора с образованием альдегидов, содержащих по крайней мере на 1 атом C больше, чем в исходных олефинах, причем альдегидсодержащие продукты р-ции освобождают от примеси Co-соединений обработкой (при т-ре 10—93°) водн. р-ром Co^{2+}-соли, напр. ацетата Co (I). При этом $Co(CO)_4$ реагирует с Co-солью к-ты, превращаясь в растворимое в воде и практически нерастворимое в альдегидных продуктах соединение по ур-нию: $Co^{2+} + Co(CO)_4^- \rightarrow Co[Co(CO)_4]_2$; р-ция проходит почти количественно. После этого водн. р-р Co-соединения отделяют от альдегидсодержащих продуктов в разделительной зоне и возвращают по крайней мере частично в реакционную зону. 100 *г* водн. р-ра I, содержащего 2,38 *г* Co, в атмосфере природного газа встряхивают 2 мин. с 503 *г* оксопродуктов (полученных из гептеновой фракции с применением I в качестве катализатора и содержащих 0,18% Co), а затем в течение 2 час. в автоклаве при 66° в атмосфере природного газа; после разделения слоев водн. слой содержит 2,57 *г* Co^{2+}-иона и 0,527 *г* Co в форме $Co(CO)_4$-аниона, альдегидный слой содержит 0,0028% Co, таким образом выделение Co из альдегида составляет 98%. Приведено еще 4 примера выделения Co, описание и схема технологич. процесса. В. Уфимцев

71672 П. Синтез альдегидов. Каттералл (Aldehyde synthesis process. Cattarall William E.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2736750, 28.02.56

Предложен технологич. процесс, обеспечивающий высокую конц-ию каталитически активного карбонила Co (I) в зоне р-ции при синтезе альдегидов из олефинов и синтез-газа (II) в присутствии маслорастворимого или маслонерастворимого Co-катализатора. Через реактор, разделенный на секции решетками с насадкой на них из колец Рашига кусков фарфора, пемзы и т. п., пропускают параллельно с II (объемное соотношение $CO : H_2$ — 1 : 0,5—2) снизу вверх со скоростью 0,1—1,5 об./час при 149—190° и давл. 175—245 *ат* исходный олефин с 1—3 вес.% олеата или нафтената Co, который после начала р-ции предпочтитель-

но заменить маслонерастворимым Co-катализатором в суспендированном в олефине виде или в виде коллоида или пасты (напр., в виде смеси порошкообразного Co с 50 вес.% петролатума), инжектируемых в реактор через отдельный ввод в нижней его части. В процессе карбонилирования олефина **II** реагирует также с Co-катализатором, образуя **I**, который в верхней части реактора частично разлагается на металлич. Co. Продукт р-ции, состоящий из жидких альдегидов с суспендированным в них металлич. Co, выводят через верх реактора с т-рой ~ 177—190° и давл. 210 *ат* и пропускают последовательно через: а) холодильник, в котором продукт охлаждается до ~ 93—121°; б) камеру такой емкости, что за время пребывания в ней в течение 5—30 мин., при т-ре 93—121° и давл. 210 *ат* большая часть твердого Co реагирует с **II** с образованием **I**; в) холодильник, где продукт охлаждается до ~ 16—49°; г) сепаратор высокого давления, где происходит освобождение жидкого продукта от непрореагировавших газов, которые улетучиваются через верх сепаратора и, после прохождения через скруббер для отделения увлеченных альдегидов и катализатора, могут с помощью компрессора рециркулировать в линию **II**. Часть жидкого продукта, богатого **I**, рециркулируют из сепаратора в нижнюю, центральную и верхнюю часть реактора (в кол-ве ~100—700 об.%) для обогащения реакционной смеси **I** и соответствующего ее охлаждения (т-ра рециркулируемого продукта на 93—121° ниже т-ры реактора). Остальную часть жидкого продукта освобождают от растворенного в ней Co-катализатора путем нагревания в инертном газе, отделяют твердый Co и направляют на стадию гидрирования в спирты или окисления в к-ты. Приведена технологич. схема. Я. Кантор

71673 П. **Получение чистого формальдегида. Ф а н к** (Preparation de la formaldehyde purifiée. F u n c k Dennis Light) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1108793, 17.01.56

Безводный CH_2O получают из его водн. р-ра р-цией с насыщ. алифатич. или циклоалифатич. спиртом, имеющим в молекуле 5—10 атомов C (напр., циклогексанол (I), с последующим выделением полученного формаля и разложением его. Смесь, содержащую 13 вес.% воды и равномолекулярные кол-ва CH_2O и I, подают непрерывно со скоростью 10 *мл/мин* в дистилляционную колонну с т-рой 70—75° при 25 *мм* рт. ст. Выходящие сверху пары конденсируются двумя слоями. Нижний слой состоит в основном из воды и содержит немного CH_2O и I, в верхнем слое — I, содержащий небольшие кол-ва растворенных воды и CH_2O. Этот слой возвращают в колонну в виде флегмы. Образовавшийся циклогексилгемиформаль (II) непрерывно удаляют из приемника, когда содержание воды в нем составит 0,5 вес.%. Увлекаемый в верхнюю часть колонны CH_2O составляет ~10% от подаваемого кол-ва CH_2O и собирается весь в конденсате. II, содержащий равномолекулярные кол-ва I и CH_2O нагревают в перегонном аппарате, вмещающем 1—1,5 *кг* смеси с общим содержанием 25 вес.% свободного и связанного CH_2O. При атмосферном давлении пары его начинают выделяться при 125—130°. При 140—150° выделяется 2—3 *г/мин* паров. Разложение прекращают, когда при 155° выделение паров падает до 0,5 *г/мин*. Оставшийся в дистилляторе CH_2O составляет ~ 4% от смеси. Всего выделяется до 85—90% CH_2O, первоначально введенного в смесь с I. Ю. В.

71674 П. **Способ получения масляного альдегида парофазным гидрированием кротонового альдегида. Ф у к у м о т о, И т и к а в а, Ф у д з и в а р а, Т а с о э** [Син Нихон Тиссо Хирё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6030, 20.09.54; 6420, 9.10.54

Пат. 6030. *н*-Масляный альдегид (**I**) получают парофазным гидрированием кротонового альдегида (**II**) при нагревании при пропускании вместе с H_2 над Ni-катализатором, содержащим наряду с Ni 1 или 2 следующих металла: Al, Cr и Mg, взятых в соотношении от 9 : 0,5 до 7 : 3 и применяемых или непосредственно или на носителе. Вертикальную Fe-трубку (диам. 25,4 *мм*, длина 400 *мм*), наполненную 100 *мл* Ni-Cr-Al-катализатора (8 : 1 : 1) на пемзе, нагревают до 170° и при этой т-ре пропускают снизу H_2 со скоростью 8 *л/час*, а в верхнюю часть вводят **II** со скоростью 30 *мл/час*. Из нижней части трубки при помощи охлаждения до 0—5° выделяют конденсат в кол-ве 98 *мл* на каждые 100 *мл* **II**, который разделяют разгонкой на колонке Подбильняка, получают 9,3% **II**, 83,3% **I**, 3,4% *н*-бутилового спирта (**III**) и 4% высококипящих в-в (ВВ). Аналогично с применением 100 *мл* Ni-Cr-Mg-катализатора (7 : 1,5 : 1,5) на пемзе и пропусканием при 190° 20 *л/час* H_2 и 30 *мл/час* **II**, на каждые 100 *мл* **II** получают 96 *мл* конденсата, содержащего 26,5% **II**, 68,9% **I** и 4,6% ВВ; с применением 100 *мл* Ni-Mg-катализатора (8 : 2) и пропусканием при 160° 8 *л/час* H_2 и 30 *мл/час* **II**, на каждые 100 *мл* **II** получают 98 *мл* конденсата, содержащего 10,3% **II**, 79,8% **I**, 4,4% **III** и 5,5% ВВ; с применением 100 *мл* отработанного псевдоожиженного Ni-Cr-катализатора (9 : 1), регенерированного прокаливанием с прибавлением смоляного масла в течение 2 час. при 450° и восстановленного в токе H_2 при той же т-ре, и пропусканием при 170° 15 *л/час* H_2 и 30 *мл/час* **II**, получают конденсат, содержащий 5,4% **II**, 89,7% **I**, 1,3% **III** и 3,6% ВВ. Для получения Ni-Al-Cr-катализатора (8 : 1 : 1) 32 *г* $Ni(NO_3)_2$, 11,2 *г* $Al(NO_3)_3$ и 6,2 *г* $Cr(NO_3)_3$ растворяют в воде, прибавляют водн. р-р соды, осадок углекислых солей промывают водой для удаления азотнокислых солей и смешивают с 100 *мл* измельченной пемзы, сушат при 400—450° и при той же т-ре прокаливают в токе H_2. Для получения Ni-Mg-катализатора (9 : 1) 36 *г* $Ni(NO_3)_2$ и 8,5 *г* $Mg(NO_3)_2$ растворяют в 200 *мл* воды, р-ром пропитывают 100 *мл* измельченной пемзы, сушат и образовавшиеся окислы восстанавливают прокаливанием в токе H_2.

Пат. 6420. **I** получают также гидрированием **II** в присутствии катализатора, полученного из галоидных, цианистых, азотнокислых, сернокислых или хромовокислых Ni-солей и аналогичных солей щел. металлов. В Fe-трубку (диам. 25,4 *мм*, длина 400 *мм*), обогреваемую масляной баней, наполненную 100 *мл* Ni-NaCl-катализатора (Ni : Na = 9 : 1) на пемзе, при 140° пропускают 12 *л/час* H_2 и 30 *мл/час* **II**, на каждые 100 *мл* **II** получают 99 *мл* конденсата, содержащего 6% **II**, 86% **I**, 5% **III** и 3% ВВ. Приведены данные, полученные при изменении условий опыта (указаны отношение Ni : Na, т-ра р-ции в °C, кол-во конденсата в *мл*, полученное из 100 *мл* **II**, содержание **II**, **I**, **III** и ВВ в %): а) 9 : 1, 110, 99, 15, 78, 5, 2; б) 9 : 1, 120, 98, 9, 85, 4,2; в) 8 : 2, 150, 98, 6, 88, 4, 2; г) 8 : 2, 170, 98, 5, 87, 5, 3. Аналогично, через Ni-$NaNO_3$-катализатор на пемзе при 120° пропускают 8 *л/час* H_2 и 30 *мл/час* **II**, на каждые 100 *мл* **II** получают 98 *мл* конденсата, содержащего 9% **II**, 83% **I**, 5% **III** и 3% ВВ; с применением восстановленного Ni-K-катализатора, полученного из водн. р-ра 36 *г* $Ni(NO_3)_2$, 2 *г* K_2CrO_4 и 100 *мл* пемзы, при 120° пропускают 12 *л/час* H_2 и 30 *мл/час* **II**, получают конденсат, содержащий 7% **II**, 86% **I**, 5% **III** и 2% ВВ; с применением Ni-K_2SO_4-катализатора пропускают 12 *л/час* H_2 и 30 *мл/час* **II** и получают следующие результаты: при применении катализатора непосредственно после приготовления (указаны т-ра р-ции, выход конденсата в *мл* на 100 *мл* **II**, содержание в нем **II**, **I**, **III** и ВВ в %): 120, 98, 10, 83, 3, 4; 140, 98, 8, 84, 5, 3; тоже через 1 неделю после приготовления катализатора: 120, 97, 12, 84, 2, 2; 140, 97, 10,

82, 5, 3. Приготовление катализаторов: а) 36 *г* $Ni(NO_3)_2$ и 2 ч. чистого NaCl (отношение Ni : Na = 9 : 1) растворяют в 200 *мл* воды, вносят 100 *мл* измельченной пемзы, выпаривают, сушат при т-ре до 400° и восстанавливают в токе H_2 при 350—400°; б) 38 *г* $Ni(NO_3)_2$ растворяют в воде, прибавляют водн. р-р соды, осадок $NiCO_3$ отфильтровывают, смешивают с 0,9 ч. чистого K_2SO_4 (Ni : K = 9,5 : 0,5), прибавляют 100 *мл* пемзы, сушат, прокаливают и восстанавливают в токе H_2 при 350—400°; в) 36 *г* $Ni(NO_3)_2$ растворяют в воде, прибавляют 100 *мл* измельченной пемзы, воду испаряют, прокаливают при 400°, прибавляют водн. р-р 3 *г* $NaNO_3$ (Ni : Na = 9 : 1), воду испаряют и восстанавливают при нагревании в токе H_2. С. Петрова

71675 П. Каталитическое окисление низкомолекулярных углеводородов в жидкой фазе. Оуэн, Паркер, Мерфри (Oxidation of low molecular weight hydrocarbons in liquid phase and catalisis therefore. Owen John J. Parker, Paul T., Murphree Eger V.), [Standart Oil Development Co. Linden]. Канадск. пат. 509315, 18.01.55

Низкомолекулярные углеводороды (НУ) окисляют содержащим O_2 газом при т-ре ниже крит. точки НУ и давлении, обеспечивающем состояние НУ в жидкой фазе, в присутствии катализатора — соли жирной к-ты, содержащей < 6 атомов С. Л. Пашковская

71676 П. Выделение органических кислот. Селло (Récupération des acides organiques. Sello Harry) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1109236, 24.01.56

Для выделения ароматич. к-т, полученных каталитич. окислением (катализаторы — окиси, гидроокиси или органич. соли Co, Mn, Pb, Fe, Ni, Cu, V, Cr, Hg и их смеси) алкилзамещ. ароматич. углеводородов, напр. *трет*-бутилтолуола (I), из реакционных смесей, содержащих также непрореагировавшие углеводороды, заметно растворимые в воде органич. О-содержащие соединения и окрашивающие примеси, реакционную смесь экстрагируют в жидкой фазе при ⩾ 50° водн. р-ром щел. соли карбоновой к-ты, в свободном состоянии заметно не растворяющейся в воде, напр. *n-трет*-бутилбензойной к-ты (*n*-II). Реакционную смесь, полученную в результате окисления I в присутствии Co-катализатора и содержащую по весу 45% *n*-II, 5% *м*-II, 45% I, 0,2% дикарбоновых к-т, 4,5% О-содержащих соединений некислотного характера (сложные эфиры, альдегиды и т. п.) и 0,3% низкокипящих продуктов (органич. к-ты, спирты и т. п.), фильтровали при 150° (осадок на фильтре состоял главным образом из терефталевой к-ты), фильтрат промывали водой с т-рой 80°, после чего экстрагировали при 96° 20%-ным водн. р-ром Na-соли II в кол-ве 3 вес. ч. солевого р-ра на 1 вес. ч. фильтрата. После охлаждения экстракта до 25° и фильтрования получен на фильтре осадок, состоявший из *n*-II > 99%-ной чистоты (⩽ 0,02% золы и ⩽ 0,00005% Co). Полное отсутствие в *n*-II окрашивающих примесей подтверждено нагреванием ее при 250° (т. е. при т-ре > т-ры плавления) в течение 4 час. Окраска *n*-II соответствовала индексу 2-цветной шкалы Гарднера в начале нагревания при 250° и ~ 9 в конце, тогда как проба *n*-II, полученной кристаллизацией из части сырой реакционной смеси, обладала при т-ре плавления индексом > 18 той же шкалы. Приведена схема установки для непрерывного процесса. Я. Каптор

71677 П. Получение уксусной кислоты (Préparation de l'acide acétique) [The Distillers Co. Ltd]. Франц. пат., 1108672, 16.01.56

CH_3COOH получают, окисляя с помощью O_2 парафиновые C_4—C_8-углеводороды при 150—220° и давл. 42 *ат*. После охлаждения реакционная смесь разделяется на 2 слоя: верхний слой возвращают в зону р-ции, а нижний водн. слой переводят в зону перегонки, где отделяют часть, кипящую с парами воды до 99°, которую с добавкой свежего исходного продукта подают обратно в зону р-ции. Из остатка извлекают CH_3COOH. Весовое отношение O_2, поглощенного в течение 1 часа, к поступающим углеводород + дистиллят, возвращенный в зону р-ции, должно быть не ниже 0,5. Приведена технологич. схема. Е. Покровская

71678 П. Производство алкенилянтарной кислоты. Остерхаут, Банкс, Гласмайр (Manufacture of alkenyl succinic acid. Oosterhout Johan C. D., Banks Willis L., Glassmire William F.) [The Texas Co.. Пат. США 2741597, 10.04.56

Для получения алкенилянтарной к-ты (I) из продукта р-ции фракции тетрамера пропилена (уд. в. 0,7905, т. кип. 177—245°, бромное число 102, т-ра вспышки 59°) с малеиновым ангидридом перегонкой выделяют фракцию алкенилянтарного ангидрида (II), смешивают ее с 10—25 вес.% минер. смазочного масла, промывают водой при ~ 20°, чтобы избежать гидролиза. Из масляного слоя перегонкой выделяют чистый II ($d_{15,5}^{15,5}$ 1,001—1,014, 5% отгоняется при 188°/10 *мм*, 95% при 206°/10 *мм*). Масляную фазу гидролизуют водой при 82—99° и добавляют дополнительное кол-во минер. смазочного масла для выделения концентрата очищ. алкенилянтарной к-ты ф-лы $CH_3CH(CH_3)CH_2$-$CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2C(=CH_2)CH(COOH)CH_2COOH$. I применяют в качестве антикоррозийной добавки к смазочным маслам. Г. Марголина

71679 П. Метод получения малеиновой кислоты парофазным каталитическим окислением органических соединений (Verfahren zur Durchführung katalytischer Dampfphasenoxydationen organischer Verbindungen) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 944948, 28.06.56

Малеиновую к-ту (I) получают парофазным каталитич. окислением C_6H_6 или ненасыщ. алифатич. углеводородов (II) с 4 атомами С(C_4H_6, C_4H_8, фракций C_4) воздухом при 480—510°, времени контакта 0,3—0,6 сек., конц-ии II 1,4 мол.% в присутствии суспендированного окисного Mo-V-катализатора с размером частиц 0,75—0,43 *мм* и конц-ии катализатора в потоке в-в 12,8—22,4 *кг/м*³. При повышении конц-ии II до 2,5 мол.% т-ру р-ции понижают. Катализатор отделяют и отдувают от продуктов р-ции, окисляют до высших окислов и в потоке в-в транспортируют через реактор. Из C_4-фракции II состава (в %) *цис*-бутен-2 35,0, *транс*-бутен-2 27,2, бутен-1 25,8, *изо*-C_4H_8 5,2, C_4H_6 1,1, *н*-C_4H_{10} 3,4, *изо*-C_4H_{10} 2,2 и фракции C_5 0,1 при 482°, времени контакта 0,5 сек., конц-ии C_4-фракции 1,4 мол.%, конц-ии катализатора 22,4 *кг/м*³, содержании MoO_3 в катализаторе 34,2%, выход I за 1 цикл 15,1%, селективность 18%. Приведено еще несколько примеров, а также схема аппарата. Ю. Голынец

71680 П. Дикарбоновые кислоты и их производные и способ получения их из твердых парафинов. Бакман (Dicarboxylic acids and their derivatives and production of the same from paraffin wax. Buckmann John P.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2729665, 3.01.56

Очищенные парафиновые углеводороды с ~ 15—50 атомами С и т. пл. 32—93° окисляют продуванием в расплав воздуха в присутствии катализатора окисления (металлич. солей или мыл, в частности, нафтената или олеата Mn, Co или Pb). Продукт р-ции можно этерифицировать (в присутствии 0,1—1 вес.% $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $CdCl_2$, $SnCl_2$, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, $C_2H_5SO_3H$, $CH_3C_6H_4SO_3H$) одно- или многоатомными спиртами с 1—24 атомами С, предпочтительно в кол-ве 1,1—1,5 *экв* на 1 *экв* кислотной смеси, при ⩽ 174°/2 *мм* до получения продукта с КЧ ⩽ 15 *мг/г* КОН. Полученные эфиры применимы в качестве пластификаторов для

синтетич. смол, в частности поливиниловых, и (или) в качестве синтетич. смазочных масел, в частности авиационных. Через ~ 14 *кг* очищ. парафина, т. пл. ~ 63°, и 80 *г* нафтената Mn при средней т-ре ~ 121° (120—124°) и давл. ~ 7 *ати* пропускали воздух в течение 139 час. с начальной скоростью 0,4 и конечной скоростью 1,2 *л/мин* на 1 *кг* парафина в реакторе из нержавеющей стали, снабженном нагревательным и охлаждающим змеевиками и пористым диском из нержавеющей стали (размер пор ~ 10 μ) у дна реактора для диспергирования воздуха внутри парафина. Получено 10 800 *г* весьма светлого продукта, обладавшего кислотным числом (КЧ) 569 *мг/г* KOH, отношением числа омыления: КЧ = 1,25 и индексом вязкости 91; фильтрованная проба обладала цветным индексом 6 по Гарднеру и вязкостью 52,3 *сст* при ~ 38° и 6,82 *сст* при 99°. Отделенные центрифугированием твердые к-ты составляли 25%, а после промывки толуолом 19% от веса сырого продукта р-ции. Промытый продукт обладал т. пл. ~ 164,5—174°. 801 *г* сырого продукта р-ции с КЧ 569 *мг/г* KOH кипятили с отгонкой воды с 890 *г* (25%-ный избыток) изоамилового спирта (в основном 3-метилбутанола-1), 5 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и 500 *мл* лигроина, причем т-ра повышалась с 212 до 260°. Через 16 час. отогналось 162 *мл* воды и КЧ продукта достигло 19,5 *мг/г* KOH, к смеси добавляли 1 *г* $C_2H_5SO_3H$ и кипятили еще 4,5 часа, в результате чего общее кол-во воды в водоуловителе составляло 169 *мл*, а конечная т-ра реакционной смеси равнялась 141°. После разбавления охлажд. продукта равным объемом низкокипящего парафинового масла, пропускания его через колонку с обесцвечивающей слабоосновной анионитной смолой (пермутит DR, дуолит S-30). активированной ~ 5%-ной водн. NaOH, отгонки р-рителя и нагревания остатка при 160°/2 *мм* получен в виде донного продукта изоамиловый эфир исходного сырого продукта р-ции, представлявший светло-бурое масло, которое после фильтрации через диатомовую землю обладало КЧ 1,3, цветным индексом 12 по Гарднеру, индексом вязкости 111, кинематич. вязкостью 9,26 *сст* при ~ 38° и т-ре заст. —68,9°.

Я. Кантор

71681 П. **Органические реакции ацеталей в присутствии смесей анионитных и катионитных смол в качестве катализаторов. Шмидл** (Organic reactions involving acetals in the presence of mixed anionic cationic ion exchange resins as catalysts. Schmidle Claude J.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2736741, 28.02.56

При взаимодействии ациклич. или циклич. насыщ. или ненасыщ. ацеталей общей ф-лы $RR'C(OR'')_2$ с соединениями ф-лы HZ происходит р-ция по схеме $RR'C(OR'')_2 + HZ \rightarrow RR'C(OH)Z$ или $RR'C = Z$ (напр., из $CH_3CH(OR'')_2$ и HCN получают $CH_3CH(CN)OH$) в ф-лах: R — H, замещ. или незамещ. циклоалкил, арил или аралкил, R' — H или алифатич. углеводородный радикал, а R'' — алкил, в частности с 4 атомами C, или оба R'' вместе представляют насыщ. 2-валентную группу, образующую гетероцикл с обоими атомами O и центральным атомом C, в особенности ацеталевыми производными CH_2O, альдегидов R'CHO (R' — алкил с ≤ 11 атомов C) и кетонов с алифатич. группами с 1—7 атомами C; HZ — ациклич. или циклич. соединения, содержащие кислотного характера атом H и способные образовывать карбанион, в частности HCN, нитроалканы с ≥ 1 атомов H при атоме C, связанном с группой NO_2, соединения с атомом H при C, смежном, по меньшей мере, с одной CO-группой, соединения, в которых метиленовые атомы H активированы ароматич. кольцом, соединения типа роданинов, гидантоинов, тиогидантионов, пиразолона, α- или γ-метилпиридинов или -хинолинов, 2-метилтиазолов, 2,4-динитротолуола, тринитротолуола, $CHCl_3$, C_2H_2, тионафтенона, барбитуровой к-ты, в особенности соединениями, содержащими группу $>CH$, реагирующую с алкоголятами щел. металла с замещением атома-H указанной группы на щел. металл. Р-ция идет под действием смеси анионитов (основного характера), напр. аминных или четвертичноаммониевых смол и сильных катионитов, напр., нерастворимых сульфосоединений, получаемых обработкой каменного угля или лигнита H_2SO_4, SO_3 или HSO_3Cl, сульфированием в кольце фенолформальдегидных смол и т. п. При непрерывном проведении р-ции реакционную смесь пропускают через снабженную рубашкой колонну, содержащую смесь обоих ионитов. Анионитную смолу тонины 20—60 меш, полученную р-цией хлорметилированного стиролдивинилбензольного сополимера с полиэтиленполиамином и активацией продукта р-ции р-ром Na_2CO_3, смешивают с равным по весу кол-вом сульфированной фенолформальдегидной смолы тонины 40—80 меш, 20 вес. ч. этой смолы смешивают с 71 вес. ч. р-ра 26 вес. ч. HCN в 45 вес. ч. воды, охлажденной льдом, к полученной смеси медленно прибавляют с перемешиванием 102 вес. ч. ацеталя $CH_3CH(OC_2H_5)_2$, нагревают до ~ 25°, фильтруют, фильтрат подкисляют 0,05 вес. ч. 85%-ной H_3PO_4 и перегоняют; при 85°/14—15 *мм* получают погон из 52 вес. ч. лактонитрила, $n^{20}D$ 1,4034. Описано также получение (даны т. кип. в °С/*мм*) ионилиденацетона, 125—135/25, нитропропанола, 95—98/12, нитродеканола (из CH_3NO_2 и нонилиденальдегида), 114—116/3, 3-метил-3-нитробутанола-2, 114—117/40, $n^{21}D$ 1,4464, 2-нитроэтанола, 99—102/15, $n^{23}D$ 1,4330, метилэтилкетонциангидрина $CH_3C_2H_5C(OH)CN$, 93—97/23, этилиден-*бис*-(этилацетоацетата), 130/1, этилиденбиспентандиона $CH_3CH[CH(COCH_3)_2]_2$, 120—125/1,2-нитрометилтетрагидропирана, 65—68/1,1, этилиден-*бис*-(этилмалоната), 80—85/1 и α-ацетокси-γ-карбэтоксибутиронитрила, 110—112/1,7.

Я. Кантор

71682 П. **Метод димеризации динитрилов β-метиленглутаровой и β-метилглутаконовой кислот. Курц** (Verfahren zur Dimerisierung von β-Methylenglutarsäuredinitril und β-Methylglutaconsäuredinitril. Kurtz Peter) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 958922, 28.02.57

При нагревании в течение ≥ 30 мин. р-ров динитрила β-метиленглутаровой к-ты (I) или динитрила β-метилглутаконовой к-ты (II) в инертных р-рителях в присутствии щел. в-в происходит димеризация по схеме: $2CNCH_2C(=CH_2)CH_2CN \rightarrow CNCH = C(CH_3)CH_2C(=NH)CH(CN)C(CH_2) = CHCN$ (III). 3 *г* Na растворяют в 750 *мл* этанола, быстро прибавляют по каплям 300 *г* II в 250 *мл* этанола и нагревают до 80°. Через 30 мин. р-р мутнеет, и выделяется 251,7 *г* кристаллов, т. пл. 200—201° (с разл.). Из маточного р-ра выделяют еще 21 *г*. Общий выход 91%, т. пл. 204—205° (из сп. или лед. CH_3COOH, разл.), мол. в. 214. Аналогично получают III из I. 200 *г* III кипятят 11 час. со смесью 150 *мл* конц. HCl и 2650 *мл* воды. Почти прозрачный р-р фильтруют горячим (на фильтре 29,5 *г* неомыленного III). После охлаждения фильтрата получают $CNCH_2C(CH_3) = CHC(OH) = C(CN)C(CH_3) = CHCN$, т. пл. 183—184° (из воды).

Н. Дабагов

71683 П. **Способ получения аллофанатов α-этинилкарбинолов. Гримме, Эмде** (Verfahren zur Herstellung von Allophanaten von α-Äthinylcarbinolen. Grimme Walter, Emde Hans) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 959458, 7.03.57

В-ва общей ф-лы $RR'C(C{\equiv}CH)OCONHCONH_2$ получают при р-ции $RR'C(C{\equiv}CH)OH$ и $ClCONHCONH_2$ (I) в органич. р-рителях при ~ 20° с добавлением безводн.

карбонатов щел. или щел.-зем. металлов, предпочтительно $CaCO_3$, для нейтр-ции без образования воды выделяющейся HCl. Вместо I можно использовать $ClCONH_2$. Непрореагировавший I извлекают почти количественно. Реакционная смесь не разрушает железный реактор. К смеси 1 моля I, 0,5 моля Na_2CO_3 и 350 *мл* (*изо*-$C_3H_7)_2O$ (II) при $\sim 20°$ и перемешивании прибавляют по каплям в течение 50 мин. р-р 1 моля 1-этинилциклогексанола в 150 *мл* II, смесь перемешивают 10 час., отсасывают, суспендируют в воде, подкисляют HCl, фильтруют и промывают водн. NH_3 и водой. Получают 1-этинилциклогексилаллофанат (III), выход 50,5%, т. пл. 189—190° (из *изо*-C_3H_7OH). Приведено еще несколько аналогичных примеров получения III, а также 3-метилбутин-1-аллофаната-3, т. пл. 179° (из CH_3OH) и 3-метилпентин-1-аллофаната-3, т. пл. 151—152° (из CH_3OH). А. Дулов

71684 П. N-карбоксиалкилгекситиламины. Зек (N-carboxyalkyl hexityl amines. Zech John D.) [Atlas Powder Co.]. Пат. США 2789976, 23.04.57

В-ва ф-лы $C_6H_{13}O_5—N(R)(C_nH_{2n}COOX)$ (I), где $C_6H_{13}O_5$ — остаток, гексита, R — алкил или оксиалкил с 1—3 атомами С, $n = 1$ или 2, X — H или щел. металл, получают карбоксиалкилированием N-замещенных гекситиламинов (II) или при р-циях II с оксинитрилами или непредельными нитрилами с последующим гидролизом. II получают каталитич. восстановлением гексоз в присутствии аминов. I применяют для дезактивации металлич. ионов и в качестве внутрикомплексообразующих агентов. К смеси 195 *г* метилглюкамина (III), 250 *мл* CH_3OH и 25 *мл* воды в течение 18 мин. при 36—38° прибавляют 81,5 *г* 70%-ного р-ра $CH_2(OH)$-CN. Р-р перемешивают 80 мин. при 33—39°, затем повышают т-ру в течение 2 час. до 64° и в течение 70 мин. доводят т-ру до 58—60°. Р-рители отгоняют в вакууме при 91°. Получают 236,5 *г* в-ва, затвердевающего при охлаждении. 26,4 *г* этого в-ва в 20 *мл* воды обрабатывают 6,5 *г* NaOH, смесь нагревают на паровой бане до прекращения выделения NH_3 и получают р-р I ($R — CH_3$, $n = 1$, X — Na) (IV). 74 *г* CH_2-OHCOOH в течение 6 мин. при 56—59° прибавляют к р-ру 195 *г* III в 195 *мл* воды. Смесь выдерживают 40 мин. при т-ре 105°, отгоняют в вакууме при т-ре 65—105° 130 *мл* воды, остаток выдерживают 3 часа при 84—104°, разбавляют водой до 1 *л* и получают р-р I $R — CH_3$, $n = 2$, X — H. Приведен способ получения IV из II и $CH_2ClCOOH$. Аналогично получают I, R — C_2H_5, $n = 1$, X — H. Н. Маторина

71685 П. Сульфированные теломеры. Линдси (Sulfated telomers. Lindsey Richard V.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2733255, 31.01.56

В-ва, полученные при теломеризации $C_2—C_4$-олефинов с аллиловым спиртом (I) или CH_3OH в присутствии катализаторов свободнорадикальных р-ций, сульфируют хлорсульфоновой к-той (II) в инертном р-рителе. К 50 *г* I и 1 *г* гидразина в реакторе на 150 *мл* подают этилен до давл. в 200 *ат*, нагревают до 250—300°, через 1,5 часа давление достигает 300 *ат* и р-ция заканчивается. Перегонкой выделяют 22 *г* I, 11 *г* фракции с т. кип. 133—220° и 20 *г* теломера (III) с т. кип. 60—260°/2 *мм* и средним мол. в. 246. В остатке 7,4 *г* воскоподобного теломера. 20 *г* III, 200 *мл* абс. эфира и 14 *г* II нагревают 2 часа, эфир декантируют, легколетучие отгоняют, остаток нейтрализуют $KHCO_3$, нерастворимые в воде продукты экстрагируют петр. эфиром, водн. р-р выпаривают досуха, К-алкилсульфат извлекают горячим спиртом; после удаления спирта остается 18 *г* темной пасты. 40 *г* I, 1 *г* гидразина и пропилен до 2800 *атм* реагируют при 289—294° в течение 4 час., давление падает до 1200 *ат*. Получают 25 *г* теломера с т. кип. 80°/40 *мм* — 225°/1 *мм*. Сульфированные теломеры обладают поверхностноактивными свойствами, их соли щел. металлов растворимы в воде и могут найти применение в текстильной пром-сти. Н. Кологривова

71686 П. Производство кремнийорганических соединений. Браун (Manufacture of silicon compounds. Brown Herbert C.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2762824, 11.09.56

Органогалоидсиланы получают при взаимодействии 1—3 молей SiF_4 с 1 молем органоалюминийгалогенида (смесь CH_3AlCl_2 и $(CH_3)_2AlCl$) при 190—600° и 5—20 *ат*. Напр., 4,65 ч. сплава Al-Cu (содержание Cu 8%) и 0,005 ч. $AlCl_3$ помещают в эмалированный автоклав и вводят 13 ч. $CHCl_3$ так, чтобы т-ра и давление в автоклаве были 60° и 3 *ат*. 10 ч. полученных метилалюминийхлоридов помещают в другой автоклав и вводят 6,7 ч. SiF_4. Р-ция протекает при 200—220° и 15 *ат* в течение 2 час. После охлаждения и продувки автоклава метилхлорсиланы отделяют от AlF_3 и фракционируют. Для регенерации фтора AlF_3 нагревают при 1100° в печи с SiO_2. Обазующийся SiF_4 используют для р-ции. Приведено еще несколько аналогичных примеров. А. Жданов

71687 П. Метод получения алкилгалоидсиланов. Линке (Verfahren zur Herstellung von Alkylhalogensilanen. Linke Paul), Пат. ФРГ 964860, 29.05.57

Применение сплава Al и Cu при р-ции Si с CH_3Cl (I) снижает температурный режим и время р-ции и значительно повышает выход алкилгалоидсиланов. К 100 ч. 98,1%-ного Si (содержание Al 0,35%) + + 10 ч. Cu + 5 ч. сплава (2 ч. Al + 3 ч. Cu) ежечасно добавляют 13,5 ч. I при 265—300° в течение 41 час. Получают 372,4 ч. жидкости с содержанием метилдихлорсилана (II) до 23,3%. Используется 90% введенного Si из них 19,2% переходит в II. К 100 ч. Si (Si 96,5%; Al 0,48% + 10 ч. Cu (в порошке) + 10 ч. сплава (Al : Cu = 4 : 6) в тонкоизмельченном состоянии добавляют при 260—300° ежечасно 13,5 ч. I. Через 40 час. в реакционной смеси образуется 30,6% II (27,9% от введенного Si). Приведено еще 2 аналогичных примера. Все р-ции хорошо воспроизводимы. Э. Гашников

71688 П. Получение какодила и окиси какодила. Фьюсон, Шайв (Preparation of cacodyl and cacodyl oxide. Fuson Reynold C., Shive William) [The United States of America as represented by the Secretary of War]. Пат. США 2756245, 24.07.56

Какодил (I), окись I (II) и их гомологи получают полунепрерывным методом при пропускании паров CH_3COOH, C_2H_5COOH (или их ангидридов) в смеси с парами As_2O_3 при т-рах 300—400° над катализаторами — карбонатами, гидроокисями, ацетатами или пропионатами Li, Na, K или Cs на пемзе или асбесте. Приведена технологич. схема процесса. I и II с выходом 44% получают также при пропускании CH_3COOH над $K_4As_2O_5$ при 400°. 5 ч. 75%-ной CH_2COOH и 1 ч. As_2O_3 пропускают при 325° над Cs_2CO_3. Получают I и II, выход 77%. Этилкакодил и его окись получают с хорошим выходом при пропускании 75%-ной C_2H_5COOH и As_2O_3 над K_2CO_3 на асбесте при 350° Н. Маторина

71689 П. Способ отделения мономеров циклоалкадиенов от их димеров. Хаббард, Бейнс, Джонсон (Process for recovery of cycloalkadiene monomers from their dimers. Hubbard Addison W., Banes Fred W., Johnson John F.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2735875, 21.02.56

Усовершенствование в процессе крекинга димеров циклопентадиена (I) и метилциклопентадиена (II) состоит в том, что концентрат димеров и содимеров I и II в смеси с углеводородами $C_8—C_{14}$, но в основном свободный от C_7 и низших углеводородов под-

вергают крекингу в жидкой фазе при 120—230°. Образовавшиеся мономеры I и II непрерывно переводят в парообразном состоянии вместе с парами непрекированных димеров и содимеров и углеводородов C_7—C_9 в промежуточную зону фракционировки, в которой поддерживают т-ру 90—110° — условия, требуемые для конденсации паров димеров, которые остаются во флегме, в то время как мономеры I и II остаются в паровой фазе вместе с углеводородами C_7—C_9. Конденсат димеров и высших углеводородов возвращается в зону крекинга. Пары I и II и углеводородов C_7—C_9 охлаждают до 90—125° и переводят в зону фракционировки мономера. Нагревают при 110—180° для отделения остатков мономеров I и II. Высшие углеводороды конденсируются и их выводят через нижнюю часть зоны в крекинг-зону. Пары мономеров выводят через верхнюю ее часть.

Е. Покровская

71690 П. **Галоидзамещенные бициклические соединения.** Солоуэй (Halo-substituted bicyclic compounds. Soloway Samuel B.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2759011, 14.08.56

В-ва общей ф-лы (I) где X — Cl или Br, Y—Cl, Br, H или метоксил, R и R′ — H или алкил с 1—5 атомами C, R″ и R‴ — карбоксильные или гидролизующиеся до карбоксильных группы, получают р-цией соответствующего альдегида (II) (вместо группы =CR″R‴ в ф-ле I стоит O-) с соединением ф-лы $H_2CR''R'''$ (III) при 70—125° и соотношении III : II от 1 : 1 до 10 : 1 в присутствии катализаторов — органич. или неорганич. к-т, солей, или оснований, предпочтительно вторичных или третичных аминов в кол-ве 0,05—2 вес. %. Р-цию проводят в органич. р-рителе с азеотропной отгонкой образующейся воды. I применимы в качестве дефолиантов, гербицидов и в произ-ве смазочных масел и резин. К смеси 0,2 моля II (X = Y = Cl, R′ — H), 0,2 моля ацетилацетона и 90 *мл* C_6H_6 медленно прибавляют р-р 4 *мл* пиперидина (IV) в 10 *мл* C_6H_6, кипятят 2 часа с отгонкой C_6H_6 и воды, отгоняют C_6H_6, обесцвечивают остаток углем в CH_3OH и получают I (X = Y = Cl, R′ = H, R″ = R‴ = $COCH_3$), т. пл. 97—99° (из цикло-C_6H_{12}). Аналогично при использовании в качестве III гександиона-2,4, гептандиона-3,5, 6-метилгептандиона-2,4, гептандиона-2,4 или этилацетоацетата получены соответствующие I. Смесь 0,2 моля II (X=Y=Cl, R и R′—H), 0,3 моля $CNCH_2COOC_2H_5$ (V) и 0,5 *мл* IV греют при 110—125° 4 часа, кипятят с C_6H_6 3 часа, удаляя воду, и получают 82,6 *г* сырого I (R″—CN, R‴—$COOC_2H_5$). Аналогично при нагревании до 100—110° в течение 8 час. и кипячении с C_6H_6 24 часа из 0,2 моля II (X—Cl, Y—H, R и R′=H), 0,05 моля V и 1 *мл* IV получают 69,0 *г* I (X—Cl, Y—H, R и R′—H, R″—CN, R‴—$COOC_2H_5$), а из II (X—Cl, Y—OCH_3, R и R′—H) 0,3 моля V и 1 *мл* IV получают 59,5 *г* I (X—Cl, Y—OCH_3, R и R′—H, R″—CN, R‴—$COOC_2H_5$). Исходные II синтезируют из соответствующих циклопентадиенов и α-алкеналей. Напр., смесь 1,5 молей гексахлорциклопентадиена и 2 молей акролеина кипятят 44 часа, непрореагировавшие реагенты отгоняют в вакууме, продукт возгоняют при 175°/1 *мм* и получают 419 *г* II, т. пл. 145—148°.

А. Дулов

71691 П. **Галоидзамещенные бициклические альдегиды.** Солоуэй (Halo-substituted bicyclic aldehydes. Soloway Samuel B.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2761879, 4.09.56

В-ва ф-лы (I), где X—Cl или Br, R—CH_2 или CX_2, R′—H или низший алкил, получают диеновым синтезом из соответствующих производных циклопентадиена и производных непредельных альдегидов при т-рах до 200°. Применяемый для синтеза I тетрахлорциклопентадиен получают из гексахлорциклопентадиена восстановлением H в момент выделения. I применяют в качестве промежуточных продуктов для синтезов ростовых в-в. Так, при р-циях I с малоновой к-той в присутствии органич. оснований получают ненасыщ. к-ты с большой антиауксинной активностью, применяемые в качестве дефолиантов персиковых деревьев, хлопковых кустов и других культур. Кроме того, при конденсации I с фенолами с последующей конденсацией продуктов р-ций с эпигалоидгидринами получают эпоксидные смолы. I с PCl_5 дают ценные хлорпроизводные по карбонильной группе. 1,5 моля гексахлорциклопентадиена (II) и 2 моля акролеина (III) кипятят 24 часа, охлаждают до комнатной т-ры, избыток III отгоняют при 20—50 *мм* рт. ст., непрореагировавший II отгоняют в высоком вакууме. Остаток возгоняют при 175/1,0 *мм*. Получают 413 *г* I, X—Cl, R—CCl_2 и R′—H, т. пл. 145—148°. Аналогично получают I, X—Cl, R—CH_2, R′—H, т. кип. 90—91°/0,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,5436. Из I получают 1,4,5,6,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-5-гептен-2-акриловую к-ту (IV), которая вызывает (10%-ная эмульсия минер. масла + ксилол в воде, содержащая 1,1 *г* IV на 1 *л*) дефолиацию созревших персиковых деревьев, а также замедляет рост маиса.

М. Каплун

71692 П. **Приготовление алкилзамещенных ароматических соединений.** Шмерлинг (Preparation of alkyl-substituted aromatic compounds. Schmerling Louis) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2781407, 12.02.57

Способ приготовления ароматич. соединения, содержащего один или два алкилзаместителя, состоит в конденсации алкилфурана (2-метилфуран, 2,5-диметилфуран и др.) с этиленом, пропиленом, 1-бутиленом и в ароматизации образовавшегося эпоксида в присутствии к-ты (галоидоводорода, галоидоводорода и органич. к-ты, HBr и CH_3COOH) при т-ре ароматизации 0°—150° для образования алкилзамещ. ароматич. в-ва (алкилбензола, 1,2,4-триметилбензола, 1,4-диметил-2-этилбензола). Пример. 100 *г* 2,5-диметилфурана помещают в автоклав с мешалкой и обогревом, добавляют C_2H_4 до давл. 40 *ат*, и нагревают автоклав до 180—200°. Автоклав охлаждают до комнатной т-ры 4 часа, удаляют избыток C_2H_4 и отделяют образовавшийся 1,4-диметил-1,4-эпокси-2-циклогексен от непрореагировавшего 2,5-диметилфурана фракционной перегонкой под вакуумом. Переносят эпоксид во второй сосуд с 200 *г* HBr и 200 *г* CH_3COOH и нагревают до 60°, выдерживают при этой т-ре 2 часа, охлаждают до комнатной т-ры, промывают реакционный продукт водой и щелочью и перегоняют; собирают фракцию 138—140°, содержащую *п*-ксилол, и очищают.

Г. Марголина

71693 П. **Процесс экстракции растворителями.** Соудерс (Solvent extraction process. Souders Mott, Jr) [Shell Development Co.]. Канадск. пат. 517661, 18.10.55

Смесь изомерных ароматич. соединений, напр., *м*-(I) и *п*-ксилола (II) разделяют экстракцией в жидкой системе двумя р-рителями, которые в условиях процесса и при наличии смеси I и II не смешиваются между собой и химически инертны по отношению друг к другу и к I и II. Одним р-рителем является жидк. SO_2, а вторым — органич. жидкость (III), имеющая низкую т-ру застывания, инертная и обладающая малой связующей способностью. При экстракции

фаза SO_2 обогащается II, фаза III—I, фазы разделяются. Из фазы III удаляют р-ритель, остаток растворяют в SO_2, р-р охлаждают, выделяются кристаллы I, почти не содержащие II. А. Равикович

71694 П. Метод алкилирования ароматических углеводородов. Жислон (Verfahren zum Alkylieren von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Gislon Andre) [Co Française de Raffinage]. Пат. ФРГ 945326, 12.07.56

Алкилирование ароматич. углеводородов олефинами в присутствии $AlCl_3$ проводят при подъеме т-ры к концу р-ции до т-ры кипения реакционной смеси. В сосуд емк. 300 *л* загружают 109 *кг* C_6H_6 и 20,1 *кг* полибутилбензола от предыдущей операции и 1 *кг* безводн. $AlCl_3$ и вводят при комнатной т-ре 24,9 *кг* бутилена в течение 35 мин. После этого смесь нагревают 15 мин. до кипения, промывают водой и разделяют азеотропной разгонкой с последующей ректификацией. Получают (в *кг*) неизрасходованного C_6H_6 74,3; монобутилбензола 59,6; полибутилбензола 20,1. Расход катализатора 1,68 *кг* на 100 *кг* монобутилбензола. Л. Андреев

71695 П. Выделение концентрата о-ксилола высокой степени чистоты. Беннетт, Спид (Recovery of high purity orthoxylene concentrate. Bennett Rufus B., Speed Raymond A.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2757215, 31.07.56

Углеводородное сырье, содержащее *о*-ксилол (I), его изомеры и другие близкокипящие ароматич. углеводороды, подвергают фракционной перегонке. Первая фракция содержит в основном изомеры I. Вторую фракцию, состоящую из 70% I, 20% ароматич. углеводородов с 9 атомами С и содержащую изомеры I, замораживают, отделяют кристаллы I, маточник вновь дистиллируют, отбирают фракцию, содержащую в основном I, замораживают ее, отделяют следующую порцию кристаллич. I и фильтрат направляют на очередную разгонку. Приведена схема. М. Каплун

71696 П. Отделение кумола или цимола от их гидроперекисей путем перегонки. Эллис (Separation of cumene or cymene from their respective hydroperoxide by distillation. Ellis John R. B.) [California Research Corp.] Пат. США 2722506, 01.11.55

Кумол (I) и цимол (II) отделяют от соответствующих гидроперекисей (ГП) путем последовательного проведения через зону испарения (т-ра 80—104,5°, давл. < 100 *мм* рт. ст.), откуда погон, содержащий повышенное кол-во I или II, подают в зону конденсации и повторяют процесс, а донную часть, обогащенную ГП, подают в другую зону испарения. Таким образом, через несколько циклов добиваются почти полного разделения. Е. Покровская

71697 П. Деалкилирование углеводородов. Думани (Dealkylation of hydrocarbons. Doumani Thomas F.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2734929, 14.02.56

Деалкилирование углеводородов (УВ), напр., деметилирование метилированных ароматич. УВ с миним. расщеплением ароматич. колец, применяемое для получения C_6H_6 из толуола (I), а также для избирательного отщепления концевой метильной группы у разветвленных парафиновых УВ проводят в паровой фазе при 480—820° и давл. 10—35 *ат*, в присутствии 0,5—10 молей H_2 и 0,5 молей воды на 1 моль УВ и катализатора гидрогенизации. Катализатор в качестве активного ингредиента содержит окись металла VIб—VIII группы периодической системы, напр., MoO_3 или $MoO_3 + CoO$ на окисном носителе и некоторое кол-во гидроокиси щел. металла (NaOH). По крайней мере часть водорода, используемого в процессе, образуется in situ за счет протекающей р-ции дегидрогенизации нафтеновых УВ, примешанных к алкилбензолам. Катализатор, содержащий 3% CoO, 8,8 MoO_3, 5,3% SiO_2 и Al_2O_3 (до 100%), готовили следующим образом: алюмосиликагель, полученный совместным осаждением окисей, содержащий 6% SiO_2 и > 90% Al_2O_3, высушивали и прокаливали 4 часа при 590°. Смесь таблетировали, гранулы пропитывали в течение часа в водн. аммиачном р-ре, содержащем 25% парамолибдата аммония, высушивали при 104° и в течение 6 час. прокаливали при 600°. Затем гранулы пропитывали 1 час в 25%-ном р-ре гексагидрата нитрата Co и повторяли высушивание и прокаливание. Этот катализатор при соотношении $H_2 : I = 3,8$, $H_2O : I = 5,9$, т-ре 621°, объемной скорости 1 дал 95%-ный выход жидких продуктов, содержащих 24% C_6H_6; в тех же условиях, но без разбавления паром выход жидких продуктов составлял всего 25%. Приведено еще несколько примеров деалкилирования I, этилбензола, смеси ксилолов, 2,2,3,3-тетраметилбутана, а также применение вместо H_2 доноров H (напр., циклогексана). В. Щекин

71698 П. Полийодбензотрифториды. Хартл, Кинзер (Polyiodinated benzotrifluorides. Hartle Robert J., Kinzer Glenn W.) [American Bosch Arma Corp.]. Пат. США 2744941, 8.05.56

Некорродирующие и непроводящие жидкости с $d^{85} \geqslant 2,5$ *г/мл* и т. замерз. $\leqslant 75°$ получают нагреванием смеси бензотрифторида или *м*-бромбензотрифторида (I) с J_2 и J-содержащим окислителем, напр. HJO_3, J_2O_5 или йодатами металлов, в конц. H_2SO_4 до 60—100°, причем J_2 и окислитель присутствуют в мол. отношении 4 : 1. Продукт р-ции нагревают с дезоксидированной медью до 150—250° для удаления активного галоида и уменьшения корродирующих свойств материала. Медь применяют в виде порошка или стружек. К взвеси 912 *г* тонкорастертого J_2 в 720 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют небольшими порциями 300 *г* J_2O_5 и перемешивают до полного растворения йода. Полученную смесь прибавляют к 375 *г* $C_6H_5CF_3$ с такой скоростью, чтобы т-ра не превышала 60—70°. По окончании р-ции смесь охлаждают и разлагают льдом. Твердый продукт р-ции растворяют в CCl_4 и удаляют J_2 действием $NaHSO_3$. Органич. слой промывают водой, сушат над Na_2SO_4 и удаляют CCl_4 в вакууме. К суспензии 381 *г* J_2 в 1 *л* конц. H_2SO_4 при интенсивном перемешивании в течение 1,5 часа добавляют 160,5 *г* тонкоизмельченного KJO_3. Перемешивание продолжают 0,5 часа, затем добавляют 205 *г* I в течение 1 часа при перемешивании и нагревают 1 час до 70°. По охлаждении смесь выливают в 2 *кг* толченого льда, прибавляют $CHCl_3$ и обрабатывают р-ром $NaHSO_3$. Хлороформный слой сушат и $CHCl_3$ удаляют в вакууме. Остаток нагревают до 75—80° и фильтруют. Фильтрат нагревают с медью 5 мин. до 200° и снова фильтруют. Фильтрат имеет т. замерз. 49—50° и d^{85} 2,789 *г/мл*. Берут те же кол-ва реагентов, но I прибавляют сразу, и затем нагревают до 85°, разлагают льдом и прибавляют C_6H_6. Органич. слой обрабатывают активированной Al_2O_3, образующийся р-р выдерживают 2 дня при 0° и фильтруют. C_6H_6 отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают Cu (в кол-ве 10% от веса остатка) при 200° в течение 15 мин. и фильтруют. Получают продукт с т. замерз. 55° и d^{85} 2,816 *г/мл*. 377 *г* J_2 суспендируют в 1320 *мл* конц. H_2SO_4 и прибавляют 159 *г* KJO_3 в течение 1 часа небольшими порциями; затем в течение 1 часа при т-ре $\leqslant 70°$ добавляют 270 *г* I, перемешивают 5 мин. и выливают на лед. Водную фазу декантируют, добавляют свежей воды и нагревают до расплавления органич. части. Свободный J_2 удаляют обработкой NaOH. Смесь охлаждают и продукт отфильтровывают, т. пл. 54—60°, d^{85} 2,736. Полученные жидкости могут быть применены как диэлектрики и иммерсионные среды для приборов. Б. Дяткин

71699 П. Новый метод получения галоидфталидов. Кушнер, Бут, Мортон II (New method of pr

paring halophthalide compounds. Kushner Samuel, Boothe James H. Morton II John) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2757179, 31.07.56

В-ва ф-лы (I), где X — галоид, R — H или алкил, R'—H, галоид, OH, алкокси-, арилокси-, аралкокси-группы или алкил, содержащий 1—3 карбоксильные или карбалкосильные группы, получают галоидированием соответствующих 3-метилфталидов. В качестве галоидирующих агентов применяют Cl_2, Br_2, гипохлориты, гипобромиты или SO_2Cl_2. **I** служат промежуточными продуктами для многих синтезов, а также обладают фунгицидным и антисептич. свойствами. 0,5 вес. ч. 3-метил-3-окси-7-метоксифталида растворяют в 5 объемн. ч. лед. CH_3COOH при 75°, р-р охлаждают до 40° и прибавляют к нему 8 объемн. ч. насыщ. р-ра Cl_2 в лед. CH_3COOH. Смесь оставляют при ∼ 20° на 3—4 часа и упаривают в вакууме досуха. Получают **I**, X—Cl, R—CH_3, R'—OH (**II**), т. пл. 204—206° (неисправл.). Аналогично получают другие **I** (указаны X, R и R'): Cl, CH_3 H; Cl, CH_3COOH (приведены способы с применением Cl_2 и NaOCl); Cl, CH_3, $COOC_2H_5$; Cl, CH_3, $CH(COOH)CH_2COOH$. 0,2 ч. **II** кипятят 2,5 часа в 10 *мл* 48%-ной HBr (к-та), охлаждают, фильтруют, разбавляют 10 *мл* воды и охлаждают льдом. Получают **I**, X—Cl, R—H, R'—OH. Смесь 0,2 ч. **II** с 3 ч. CH_3OH и 0,15 ч. H_2SO_4 кипятят 1 час, охлаждают, разбавляют водой и фильтруют. Получают **I**, X—Cl, R—CH_3, R'—OCH_3. Аналогично получают **I**, X—Cl, R—CH_3, R'—$COOC_2H_5$. М. Каплун

71700 П. Выделение фенолов. Джейкобс (Recovery of phenols. Jacobs David Ian Hutchinson) [The Distillers Co. Ltd]. Англ. пат. 743740, 25.01.56

Резорцин (**I**) получают окислением *м*-диизопропилбензола (**II**) до дигидроперекиси (**III**), щел. экстракцией и последующим разложением **III**. **I** выделяют из реакционной смеси перегонкой с высококипящим инертным р-рителем с последующим охлаждением дистиллята. Кристаллы **I** отделяют и р-ритель рециклизуют. Найдено, что наряду с **I** из смеси отгоняется *м*-изопропилфенол (**IV**) и *м*-изопропенилфенол (**V**). **IV** и **V** образуются соответственно из присутствующих в оксидате моногидроперекиси **II** (**VI**) и *м*-(2-окси-2-пропил)-α,α-диметилбензилгидроперекиси (**VII**). Накапливающиеся в р-рителе **IV** и **V** ухудшают его свойства и затрудняют процесс кристаллизации **I**. В условиях рециклизации р-рителя **V** подвергается полимеризации. **IV** и **V** удаляют из р-рителя до его рециклизации. Р-ритель до рециклизации обрабатывают водн. р-ром щелочи. При этом **IV** и **V** удаляются. Другой вариант освобождения р-рителя от **IV** и **V** состоит в полимеризации **V** в присутствии катализаторов или поверхностноактивных в-в кислотного характера, отгонке р-рителя от полимера и удалении **IV** щел. экстракцией. Кол-ва и соотношения **IV** и **V** в оксидате зависят от способа окисления **II**. 195 ч. сырой **III** с примесью **VI** и **VII** разлагают в присутствии H_2SO_4, смесь нейтрализуют, отделяют от р-рителей, прибавляют к остатку 500 ч. метилнафталина (**VIII**) и перегоняют (т-ра паров 240—242°). Собирают 200 ч. дистиллята, охлаждают его, отделяют **I**. **VIII** рециклизуют до прекращения кристаллизации **I** из очередного погона. Получают 51,5 ч. **I** 99,73%-ной чистоты, выход 54% (считая на сырую **III**). Маточный р-р после отделения **I** дважды промывают водой (по 50 ч.), затем 25 ч. 2 н. р-ра NaOH и снова водой. Очищ. **VIII** высушивают нагреванием и рециклизуют. Щел. экстракт промывают эфиром, подкисляют, масло перегоняют при 10 *мм* рт. ст. в токе N_2 и получают 16,3 ч. смеси с т. кип. 118—121°/12 *мм* и состоящей из 13 ч. **V** и 3,3 **IV**. Описан способ удаления **IV** и **V** с предварительной полимеризацией **V** и способ очистки применяемого в качестве р-рителя хлорированного дифенила — арохлора 1232. М. Каплун

71701 П. Способ производства бензохинона. Камлет (Process for the manufacture of benzoquinone. Kamlet Jonas). Пат. США 2731478, 17.01.56

п-Бензохинон (**I**) получают окислением анилина (**II**) с помощью MnO_2, содержащимся в смеси (**III**) с CaO и MnO, в H_2SO_4. Из маточного р-ра после отделения **I** регенерируют **III**, которую снова используют для окисления **II**. В облицованном свинцом котле смешивают 5600 *л* лед. воды, 500 *кг* **II** и 1400 *кг* H_2SO_4 (60° Bé). В другой подобный же котел, снабженный мешалкой и охлаждающим змеевиком, загружают 1785 *кг* H_2SO_4 (60° Bé), 1000 *кг* лед. воды и половину всего кол-ва **III** (общее кол-во в пересчете на сухой вес — 1617 *кг* **III** с содержанием 12,75 моля MnO_2, 3,38 моля MnO и 4,68 моля CaO), смесь при перемешивании охлаждают до 3—5°, добавляют р-р сульфата **II** из 1-го котла и вторую половину **III** попеременно частями (в течение 10—12 час.) при 5—10° и энергичном перемешивании до перехода всего Mn в $MnSO_4$, отгоняют **I** с паром при 10—20 *ат*, и из конденсата отсасывают кристаллы **I** при 20°; выход 89%, т. пл. 115—116°. К маточному р-ру, содержащему 16,13 моля $MnSO_4$, 4,68 моля $CaSO_4$, 2,65 моля $(NH_4)_2SO_4$ и 2 моля свободной H_2SO_4, добавляют 113 *кг* CaO (в виде пасты, содержащей 330 *г/л* CaO) и 2085 *кг* $CaCl_2$ в виде 20%-ного водн. р-ра, отфильтровывают $CaSO_4$, промывают его небольшим кол-вом горячей воды и из фильтрата вместе с промывной водой, в которых содержатся 16,13 моля $MnCl_2$ и 5,3 моля NH_4Cl, регенерируют **III**, для чего 80% этого р-ра смешивают сначала с 1244 *кг* CaO (в виде той же пасты), смесь нагревают паром до 55—60°, пропускают через нее воздух в течение 2,5—4 час., пока титр MnO_2 не перестанет повышаться после последующей 15-мин. аэрации, после чего добавляют остальные 20% р-ра и продолжают аэрацию 1,25—2 часа до перехода 79—80% Mn^{2+} в MnO_2. Улетучивающиеся при аэрации газы пропускают через H_2SO_4 и рекуперируют 80—82 *кг* NH_3 в виде $(NH_4)_2SO_4$. Отфильтрованную **III** промывают горячей водой, фильтрат вместе с промывными водами концентрируют до 20%-ного содержания твердых в-в и таким образом рекуперируют 2085 *кг* $CaCl_2$ в виде 20%-ного р-ра. Регенерированную **III** после каждого оборота смешивают с 40 *кг* пиролюзита с содержанием 85% MnO_2 для восполнения механич. потерь. Способ применим и для окисления *о*-толуидина в *п*-толухинон. Я. Кантор

71702 П. Восстановление изонитрозокетонов щелочами. Хартунг (Alkaline hydrogenation of oximinoketones. Hartung Walter H.) [North Carolina Pharmaceutical Research Foundation, Inc.]. Пат. США 2784228, 5.03.57

α-Изонитрозокетоны общей ф-лы RCOC(=NOH)R', где R — фенил или замещ. фенил, R' — H, алкил, арил или аралкил, восстанавливают до соответствующих аминоспиртов спирт. р-ром NaOH в присутствии Pd-катализатора (ПК). ПК получали, добавляя 16 *мл* 2,5%-ного р-ра $PdCl_2$ к р-ру 6 *г* безводн. CH_2COONa в 100 *мл* воды, к которой добавлено 4 *г* активированного угля «Nuchar», смесь гидрировали 15 мин., катализатор отфильтровывали, промывали и сушили в вакууме над конц. H_2SO_4. Смесь 12 *г* 1,3-дифенил-2-изонитрозопропанона, 100 *мл* спирт. р-ра NaOH (получен растворением 2,5 *г* плавленого NaOH в 2,5 *мл* воды и добавлением 95 *мл* абс. спирта) и 2 *г* ПК гид-

рировали при ~20° и начальном давл. H_2 4,2 *ат* до поглощения 0,154 моля H_2. Смесь фильтровали, фильтр промывали 100 *мл* спирта и затем 50 *мл* воды, фильтраты нейтрализовали разб. HCl по конго красному и упаривали на водяной бане для удаления спирта, остаток растворяли в 200 *мл* кипящей воды и фильтровали. К охлажденному фильтрату добавляли 30 *мл* конц. водн. NH_3 и экстрагировали 200 и 100 *мл* эфира. Из экстракта выделяли 1,3-дифенил-2-аминопропанол, выход (после перекристаллизации) 77,5%, т. пл. 118° (из бзл.). Аналогично (гидрирование в течение 2,5 часа до поглощения 0,101 моля H_2) получали из α-изонитрозо-3,4-диметоксипропиофенона 3,4-диметокси-α-аминоэтилкарбинол, т. пл. 138—139° (из бзл.), хлоргидрат, т. пл. 222—223°; из α-изонитрозо-4-метилпропиофенона 2-амино-1-(*n*-толил)-пропанол-1. Смесь 16,3 *г* α-изонитрозопропиофенона, 100 *мл* 5%-ного р-ра NaOH (получен растворением 5 *г* NaOH в 5 *мл* воды и добавлением 90 *мл* абс. спирта) и 2 *г* ПК гидрировали до поглощения 0,265 моля H_2, смесь фильтровали, осадок промывали спиртом и водой, фильтраты подкисляли разб. HCl по конго и упаривали досуха. Остаток растворяли в 150 *мл* воды, фильтровали, фильтрат подщелачивали 60 *мл* 20%-ного NaOH, экстрагировали эфиром и из экстракта получали 2-амино-1-фенилпропанол, выход 66,9%, т. пл. 102—103° (из бзл.). Описано также восстановление изонитрозоацетофенона аналогичным образом. Смесь 11,3 *г* бензилмонооксима, 25 *мл* 10%-ного водн. NaOH и 2 *г* ПК гидрировали до поглощения 0,15 моля H_2 и обрабатывали, как указано выше. Получен 1,2-дифенил-2-аминоэтанол, выход 10,5 *г*, т. пл. 160° (неиспр.). Указывается, что вместо NaOH можно применять KOH, вместо спирта воду, метанол, диоксан или тетрагидрофуран, а вместо ПК смешанные Pt—Pd- или Rh—Pd-катализаторы. Л. Макарова

71703 П. Гидролиз амидов. Уилкс (Hydrolysis of amides. Wilkes John B.) [California Research Corp.] Пат. США 2734078, 7.02.56

Изо- и терефталевую к-ту и их алкилпроизводные, в частности *трет*-бутилизофталевую к-ту, содержащие < 0,03 (~0,01) вес.% N и пригодные для переработки в высшие алкидные смолы с цветным индексом 3—4 по Гарднеру, получают нагреванием их амидов с водой и сильной минер. к-той (H_2SO_4) в кол-ве > 2 *экв* на 1 *г-атом* амидного N, причем соотношение минер. к-та : вода в реакционной смеси должно быть таким, чтобы pH смеси до ее нагревания не превышал 6,5. Гидролиз проводят при > 150°, лучше всего при ~ 204—288°, и давлении, при котором вода остается в жидком состоянии. При 204—288° полный гидролиз протекает за 3—30 мин. (при 149° — за 24 часа), давая продукт, содержащий < 0,03 вес.% N. Приведены: а) таблица, показывающая зависимость чистоты полученных фталевых к-т (содержание N) от содержания минер. к-ты в реакционной смеси при гидролизе продуктов окисления *м*- и *n*-ксилолов водой, S и NH_3; б) таблица, показывающая влияние pH реакционной смеси на скорость гидролиза фтальамидов; в) кривые, показывающие влияние отношения H_2SO_4 : фтальамиды на гидролиз смеси *изо*- и терефтальамидов, и кривые гидролиза этой смеси при 199—204°, показывающие, что при содержании минер. к-ты < 2 *экв* на 1 *г*-атом амидного N в реакционной смеси полного разложения амидов не происходит даже при продолжительном нагревании.

Я. Кантор

71704 П. Циклические соединения, способные к полимеризации. Эрред, Ландрум (Polymerizable cyclic compounds. Errede Louis A., Landrum Billy F.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2777005, 8.01.57

При пиролизе (700—1300°/ < 400 *мм*) алкилароматич. или гетороциклич. соединений, которые могут быть замещены галоидом, образуются мономеры (ММ), полимеризующиеся при низких т-рах. Полимеры (ПМ) образуют жесткие пленки, устойчивые в агрессивных средах (HCl-кислота, HNO_3, H_2SO_4) и обладающие хорошими изоляционными свойствами и высокой теплостойкостью (не размягчаются при т-рах 200—400°), плохо растворяющиеся в низкокипящих р-рителях. ПМ на основе псевдокумола и изодурола при т-рах 300—320° и давл. 80 *ат* превращаются в гибкие материалы. ПМ на основе дурола и 2-хлор-1,4-диметилбензола также могут превращаться в гибкие материалы. Хрупкий и неплавкий материал получают из продукта пиролиза *n*-ксилола (I). ПМ применяют для защитных покрытий и в электротехнич. пром-сти. ММ сополимеризуются с другими ММ. ММ реагируют с J_2 и образуют соответствующие *бис*-йодметильные производные. ММ устойчивы при т-ре кипения жидкого N_2, в присутствии O_2 быстро полимеризуются при т-ре —80°, без ингибиторов и инициаторов полимеризуются при т-ре —55°. В присутствии 20 вес.% ингибиторов (смесь терпенов) полимеризации ММ начинается при —45°. ММ построены по типу *n*-диметиленхинонов или бензоидных бирадикалов или являются их смесями. Нагретые до т-ры 700° пары I при 5 *мм* рт. ст. пропускают через нагретую до 1000° трубку диам. 2,5 *см* и длиной 80 *см*. Время контакта 0,05 сек. Пиролизат вводят в 3,8 *л* перемешиваемой и охлаждаемой до т-ры —80° смеси $CHCl_3$ с CCl_4 (1:1 по объему). Твердые I и ММ отделяют фильтрованием, маточник при —80° прибавляют к р-ру J_2 в смеси $CHCl_3$ с CCl_4, р-р при встряхивании доводят до комнатной т-ры, избыток J_2 поглощают водн. р-ром $N_2S_2O_3$, органич. слой промывают водой, $CHCl_3$ и CCl_4 отгоняют в вакууме и получают 1,4-*бис*-(йодметил)-бензол (II) т. пл. 176—177° (из CH_3OH). Аналогично получают II из твердой смеси I с ММ. При нагревании ММ и его р-ра до ~ 20° получают ПМ в кол-ве, соответствующем 14% конверсии I. Аналогично получают ММ из 2-фтор-1,4-диметилбензола, 1,4-диметилнафталина и псевдокумола. Из соответствующих ММ получают 2-фтор-1,4-*бис*-(йодметил)-бензол, т. пл. 148—150° (из CH_3OH), и 1,4-*бис*-(йодметил)-нафталин, т. пл. 151—153° (из CH_3OH). М. Каплун

71705 П. Смешанные эфиры фталевой кислоты и способ их получения. Мраз (Mixed esters of phthalic acids and process for production thefeof. Mraz Richard G.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США, 2742494, 17.04.56

Смешанные диэфиры тере- и изофталевой к-ты общей ф-лы $ROOC—C_6H_4—COO(CH_2)_nOH$, где R — алкил, содержащий 1—4 атома C, а *n* = 2—10, получают этерификацией соответствующего моноалкилфталата гликолем или окисью алкилена. Полученные терефталаты при нагревании в присутствии катализаторов переэтерификации способны к поликонденсации с отщеплением спирта ROH и образованием высокополимеров, которые можно превращать в волокна. В качестве катализаторов применимы щел., щел.-зем. и другие металлы, их корбонаты и бораты и т. п. Аналогично и изофталаты можно превращать в полимеры, однако последние не дают волокон. Исходные моноалкилфталаты получают окислением соответствующих алкильных эфиров толуиловых к-т. Монометилтерефталат (I) получают окислением метилового эфира *n*-толуиловой к-ты O_2 воздуха при 120° в присутствии небольших кол-в Co-соли $C_6—C_{10}$-жирных к-т, образующихся при окислении парафинов. Смесь 50 *г* I, 172 *г* этиленгликоля и 0,5 *г* $NaHSO_4$ в атмосфере N_2 нагревали в течение 35 мин. до 178° и 2,5 часа при этой т-ре, все время перемешивая и про-

пуская N_2. К концу нагревания в ловушке собиралось 5,3 *мл* воды, а кислотное число смеси снижалось с 70 до 12,5. Охлажд. массу смешивали с 300 *мл* эфира, эфирный слой исчерпывающе экстрагировали 2%-ным р-ром NaOH и водой, сушили над Na_2SO_4 и упаривали досуха. После 3-кратной перекристаллизации остатка из метанола получали 7 *г* 2-оксиэтилметилтерефталата (II), т. пл. 74—75,5°. Описан еще один аналогичный пример получения II. Л. Макарова

71706 П. Избирательное окисление β-изопропилнафталина до гидроперекиси β-изопропилнафталина. Коннер (Selective oxidation of β-isopropylnaphthalene to β-isopropylnapthalene hydroperoxide. Conner Joshua C., Jr) [Hercules Powder Co.] Пат. США 2771491, 20.11.56

Смесь α- (I) и β-изопропилнафталинов (II), содержащую ≥ 75% II, окисляют O_2 или O_2-содержащими газами при 80—135° в присутствии гидроокисей или карбонатов щел. или щел.-зем. металлов. Р-цию ускоряют перекисные соединения. 75 ч. изопропилнафталина, содержащего 90% II, 25 ч. смеси, состоящей из 80% II и 10% гидроперекиси II (III) и 50 ч. 2%-ного водн. р-ра Na_2CO_3, окисляют воздухом при перемешивании и т-ре 90°. Через 24—30 час. получают смесь, содержащую 30% гидроперекисей, которые извлекают 4-кратной экстракцией 5%-ным р-ром NaOH в 20%-ном спирте. В остатке 83,3 ч. смеси, содержащей 86,4% II. Процесс повторяют до получения в смеси 75,7% II. 40,8 ч. этой смеси перегоняют, 30 ч. дистиллята разбавляют 5 ч. гексана и охлаждают до т-ры —20° в присутствии II. Получают 15 ч. кристаллов с 85%-ным II. Маточник вновь охлаждают до т-ры —20° и получают еще 5 ч. 78%-ного II. Маточный р-р разбавляют гексаном, высушивают и обрабатывают в течение часа 0,4 ч. $AlCl_3$ при 70° для изомеризации I во II, затем выливают в смесь льда с 5% NaOH. Получают продукт, содержащий 90% II. Выделенные фракции II рециклизуют. Приведены результаты опытов по изомеризации смесей с различным содержанием I и II при различных т-рах и в присутствии различных кол-в $AlCl_3$. Приведен способ превращения III, содержавшегося в сыром оксидате. в β-нафтол и ацетон (в присутствии H_2SO_4). Смесь, содержащую 85% II, растворяют в равном объеме спирта, охлаждают до −10° и отделяют кристаллы II со следами I. После 6-кратной кристаллизации получают II в двух модификациях, т. пл. 10,5—11° и 14—14,5°, $n^{20}D$ 15 866, d_{20}^{20} 0,9772, т. кип. 268 ± 0,5°/760 *мм*. Приведена технологич. схема процессов. М. Каплун

71707 П. Ацетоуксусные эфиры феноксиполиэтиленгликоля. Зек (Aceto-acetic esters of phenoxypolyethoxy alcohol. Zech John D.) [Atlas Powder Co.]. Пат. США 2759015, 14.08.56

В-ва общей ф-лы $Ar[O(CH_2CHRO)_xCOCH_2COCH_3]_y$ (I), где Ar — алкил-, циклоалкил, алкоксил, нитро- или галоидзамещенный ароматич. радикал, R—H, CH_3 или CH_2Cl, $x = 2—6$, $y = 1—3$, получают переэтерификацией замещ. феноксиполиэтилен- или пропиленгликолей действием метилового или этилового эфира ацетоуксусной к-ты при 75—175°. Феноксиполигликоли получают из соответствующих фенолов и окисей алкенов, полигликолей или галоидгидринов. I используют в качестве пластификаторов для смол, причем наиболее благоприятные соотношения оксиалкеновых групп к гидроксильным равны от 3:1 до 5:1 для C_2H_4O и от 2:1 до 4:1 для C_3H_6O. 270 *г* феноксиполиэтиленгликоля, полученного из 4 молей C_2H_4O и 1 моля фенола, и 650 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ при перемешивании нагревают при 125—152° 10 час., в течение которых собирают 46 *мл* дистиллята. После отгонки остатков реагентов при 160°/2 *мм* получают 345 *г* ацетоуксусного эфира фенокситетраэтиленгликоля. А. Дулов

71708 П. N-бензилпептиды и способ их получения. Веллю, Анатоль, Амьяр (N-benzyl peptides et leur procédé de préparation. Velluz L., Anatol J., Amiard G.) [UCLAF]. Франц. пат. 1109611, 31.01.56

N,N-дибензилпептиды общей ф-лы $(C_6H_5CH_2)_2NCH[(CH_2)_nR]CONHCH[(CH_2)_nR']COOH$, где R и R′ — H-атомы или одинаковые или различные алкилы, арилы или гетероциклич. радикалы (R′ может также содержать оксигруппы), а n и $n' = 0—8$ получают взаимодействием в инертном р-рителе ($CHCl_3$ (I), C_2H_4Cl, тетрагидрофуран или диоксан) N,N-дибензил-α-аминокислоты или N,N-дибензилпептида с в-вом, образующим смешанный ангидрид, напр. этиловым эфиром хлормуравьиной к-ты (II), в присутствии акцептора HCl, напр. $N(C_2H_5)_3$ (III), C_5H_5N или метилэтилпиридина, и обработкой р-ра смешанного ангидрида α-аминокислотой или пептидом с защищенной карбоксильной группой; полученный N,N-дибензилпептид с защищенной карбоксильной группой выделяют из реакционной смеси в свободном виде или в виде хлоргидрата и омыляют. 5,1 *г* дибензилглицина нагревают в 75 *мл* безводн. I, добавляют к р-ру 3,5 *мл* III, охлаждают до —10°, вводят 2,2 *мл* II, выдерживают смесь 30 мин. при ∼0° и в полученный р-р смешанного ангидрида, охлажденный до —10°, вводят охлажденную до 0° смесь 3,5 *мл* III и р-ра 2,8 *г* хлоргидрата этилглицина в 25 *мл* I. Т-ра должна быть < 0°. После введения всего р-ра смесь выдерживают при указанной т-ре 30 мин., после чего дают ей нагреться д ∼ 20°, оставляют при ∼ 20° 1 час, промывают, обрабатывают дважды 20 *мл* HCl, высушивают, отгоняют I, промывают эфиром, высушивают и получают хлоргидрат этилового эфира дибензилглицилглицина, выход 100%, т. пл. 155—157°; 160—161° (из сп. + эф., 1 : 2). 4 *г* неперекристаллизованного хлоргидрата растворяют в 7 *мл* 20%-ного спиртового KOH, кипятят 5 мин., к горячему р-ру добавляют 14 *мл* воды, 3,6 *мл* CH_3COOH (IV), медленно охлаждают, оставляют некоторое время на льду, отжимают, промывают, высушивают и получают 3 *г* (90%) N,N-дибензилглицилглицина, т. пл. 138—140°. Гидрогенолиз его в IV в присутствии Pd-черни дает с колич. выходом глицилглицин. Описано также получение (даны т-ры плавления в °C): N,N-дибензилглицил-*dl*-валина, 127—128, хлоргидрата его этилового эфира, 140—145, и глицил-*dl*-валина, 250; N′-(N,N-дибензилглицил)-*dl*-серина, хлоргидрата его этилового эфира, 160, и N-глицил-*dl*-серина; N,N-дибензилглицил-*l*-глутаминовой к-ты, 176—178, хлоргидрата его диэтилового эфира, 120—122, и глицилглутаминовой к-ты, 160; N,N-дибензилглицил-*dl*-триптофана, 165—168°, и глицил-*dl*-триптофана, 285; N′-(N,N-дибензил-*dl*-α-аланил)-*dl*-α-аминомасляной к-ты, 145, и хлоргидрата ее этилового эфира, 147—149; N′-(N,N-дибензил-*dl*-α-аланил)-*dl*-триптофана, 223, и его метилового эфира, 162—164; N′-(N,N-дибензил-*dl*-α-аминобутирил)-глицина, хлоргидрат, 175, и хлоргидрата его этилового эфира, 140; N′-(N,N-дибензил-*dl*-α-аминобутирил)-*dl*-α-аминомасляной к-ты, 155, хлоргидрат, 175, и хлоргидрата ее этилового эфира, 148; N′-(N,N-дибензил-*dl*-α-аминобутирил)-*dl*-триптофана, 220, и его метилового эфира, 147—148; N′-(N,N-дибензил-*dl*-норвалил)-*dl*-триптофана, 201, и его метилового эфира, 100; N′-(N,N-дибензил-*dl*-лейцил)-*dl*-триптофана, 166—168, и его метилового эфира, 121; N′-(N,N-дибензил-*dl*-α-аланил)-*dl*-триптофил-*dl*-α-аминомасляной к-ты, 168, и ее этилового эфира. 166. Я. Кантор

71709 П. Способ получения N,N-дибензиламинокислот. Анатоль, Торелли (Procédé pour la pré-

paration de N,N-dibenzylaminoacides. Anatol J., Torelli V.) [UCLAF]. Франц. пат. 1109586, 31.01.56

Применимые для синтеза N,N-дибензилпептидов N,N-дибензиламинокислоты общей ф-лы $(C_6H_5CH_2)_2$-$NCH[(CH_2)_nR]COOH$, где R — H, алкил, окси- или тиоалкил, арил или гетероциклич. радикал, а $n = 0—8$, получают нагреванием дибензиламина в спиртовой среде с α-оксинитрилом (циангидрин альдегида) с последующим переводом полученного нитрила дибензиламинокислоты с помощью конц. H_2SO_4 в соответствующий амид и гидролизом последнего в дибензиламинокислоту действием разб. HCl (I). В случае циангидрина оксиальдегида оксигруппу временно блокируют и освобождают в процессе гидролиза нитрильной группы в карбоксильную. Р-р 53,25 *г* лактонитрила (из CH_3CHO) в 100 *мл* C_2H_5OH (II) кипятят 4 часа с 147,75 *г* дибензиламина, охлаждают, фильтруют, промывают осадок II и получают N,N-дибензил-α-аминопропионитрил, выход 98,4%, т. пл. 87° (из сп.), который вводят небольшими дозами при 0° в 720 *мл* H_2SO_4 6° Bé (повышение т-ры до 20—25°), нагревают на кипящей водяной бане 1 час, охлаждают, выливают в смесь из 4 *л* воды и 8 *кг* льда, подщелачивают 2600 *мл* водн. 10 н. NaOH, оставляют на ночь, отжимают и промывают кристаллы N,N-дибензил-α-пропиоамида водой до исчезновения сульфата и высушивают; выход 94%, т. пл. 141—142°. Амид растворяют в 1000 *мл* I (уд. в. 1,19), разбавленной 100 *мл* воды, кипятят 72 часа, выпаривают в вакууме до начала кристаллизации, охлаждают, промывают кристаллы водой и высушивают; выход 214 *г* продукта с т. пл. 110—115°, после перекристаллизации из 2 объемов горячей воды, т. пл. 115—120°. Продукт представляет кристаллизующийся с 2,5 молекулы воды хлоргидрат N,N-дибензил-*dl*-α-аланиновой соли N,N-дибензил-*dl*-α-аланина $2[(C_6H_5CH_2)_2NCH$-$(CH_3)COOH] \cdot HCl \cdot 2{,}5H_2O$, теряющий кристаллич. воду при 80°. 50 *г* хлоргидрата растворяют в горячей смеси 25 *мл* воды и 50 *мл* 5 н. NaOH, р-р подкисляют 15 *мл* CH_3COOH, оставляют до утра, выпавшие кристаллы промывают водой и высушивают. Полученный N,N-дибензил-*dl*-α-аланин сильно сольватирован, и его дегидратируют растворением в C_6H_6 или циклогексане (III) с отгонкой воды в виде азеотропа с р-рителем; т. пл. 97—98° (из III), 80° (из петр. эф.). Описано также получение (даны т-ры плавления в °С): N,N-дибензил-*dl*-α-аминомасляной к-ты (98) через ее нитрил (масло) и амид (123); N,N-дибензил-*dl*-норвалина (83—85) через нитрил (масло) и амид (89); N,N-дибензил-α-аминовалерьяновой к-ты; N,N-дибензил-*dl*-валина (114—115°) через нитрил (113) и амид (144, хлоргидрат, 185—190); N,N-дибензил-α-аминоизовалерьяновой к-ты; N,N-дибенизл-*d,l*-лейцина (99) через нитрил (60) и амид (119—120); N,N-дибензил-α-аминоизокапроновой к-ты. Я. Кантор

71710 П. Получение полихлормонотиофенолов. **Пикл** (Preparing polychloromonothiophenols. Pikl Josef) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2765345, 2.10.56

Полихлормонотиофенолы, применяемые как таковые или в виде Zn-солей в качестве пластификаторов для НК или СК, получают р-цией полихлорбензолов (1 моль), содержащих ⩾4 атомов Cl, с сульфгидратом (2—3 моля) щел. металла в р-рителе [CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, *н*-C_4H_9OH, $CH_2OH \cdot CH_2OH$, пиридин или их смесей с C_6H_6, $CH_3C_6H_5$, $(CH_3)_2C_6H_4$ или др.]. Во избежание значительного образования дитиолов сульфгидрат должен содержать лишь миним. кол-ва полисульфидов. Смесь 43 ч. гексахлорбензола (I), т. пл. 227°, 32,4 ч. NaSH (70%-ный технич. чешуированный продукт) и 90 ч. CH_3OH нагревают 12 час. при 120° в стальном автоклаве, по охлаждении до 18—20° выгружают реакционную массу в 75 ч. воды, отгоняют большую часть CH_3OH (80 ч. дистиллята), отфильтровывают неизмененный I и органич. Fe и S-содержащие загрязнения, осаждают избыток NaSH обработкой фильтрата 10,5 ч. ZnO (1 час, 80°) и, после отделения ZnS, добавлением 46 ч. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ выделяют Zn-соль пентахлортиофенола (II): полученный продукт содержит 30% смеси ZnO и ZnS и может применяться по назначению без дальнейшей очистки. 43 ч. I и 36 ч. NaSH (65%-ного) нагревают 8 час. при 120° в 120 ч. CH_2OHCH_2OH, выход II 14%; при добавлении в р-цию 50 ч. ксилола (2 часа, 153°) выход II составляет 83%. Аналогично из пентахлорбензола получают смесь изомерных тетрахлортиофенолов (91% превращения), т. пл. 103—106°, из 1,2,3,4-тетрахлорбензола — трихлортиофенол (86%). О. Черкцов

71711 П. Способ получения O,O-диметил-O-фенилтиофосфатов. Гейган, Мак-Ферсон (Process for the preparation of O,O-dimethyl O-phenyl thiophosphates. Geoghegan John Thomas, McPherson James Beverley, Jr) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2784207. 5.03.57

O,O-диметил-O-фенилтиофосфаты получают с почти колич. выходом при р-ции O,O-диметилхлортиофосфата (I) с соответствующим фенолом в ароматич. углеводородном р-рителе в присутствии связывающего к-ту в-ва и Cu_2Cl_2 (II) в качестве катализатора. Смесь 280 толуола, 1,1 моля *n*-нитрофенола (III), 1 моля предварительно высушенного I, 0,75 моля сухого Na_2CO_3 и 0,003 моля II кипятят при 80° и давл. 220—226 *мм* рт. ст. в течение 6 час. с азеотропной отгонкой образующейся воды. Реакционную массу фильтруют, осадок промывают толуолом, фильтрат соединяют с промывкой и толуол отгоняют при 65°/25 *мм*. В остатке O,O-диметил-O-*n*-нитрофенилтиофосфат (IV) высокой чистоты, выход 97%. При аналогичной р-ции с применением 0,001 моля II выход снижается до 56,5%, а с применением 0,01 моля II — до 67%. Аналогично, с заменой III на *о*-хлор-*n*-нитрофенол получен O,O-диметил-O-(2-хлор-4-нитрофенил)-тиофосфат, выход 97,5%. Описано также получение IV с применением влажного Na_2CO_3, обезвоженного отгонкой его толуольной взвеси непосредственно в реакционной колбе. Для получения высокого выхода необходимо поддерживать безводные условия в течение всего времени р-ции. Л. Макарова

71712 П. Теплоноситель на основе органо-силикатов (Heat transfer compositions comprising ograno-silicates) [Pierce Foundation J. P.]. Англ. пат. 738339, 12.10.55

В качестве теплоносителя предлагается смесь силикатов состава: $C_6H_5Si(OC_6H_5)_3$, $C_6H_5Si(OC_6H_5)_2(OR)$, $C_6H_5Si(OC_6H_5)(OR)_2$ и $C_6H_5Si(OR)_3$, где R — ароматич. углеводородные радикалы, из которых хотя бы один не является фенолом. Общая ф-ла смеси C_6H_5Si-$(OC_6H_5)_x(OR)_y$, где $x = 0{,}75—2{,}5$; $y = 0{,}5—2{,}25$; и $x + y = 3$. Смесь образуется при взаимодействии 1 моля $C_6H_5SiCl_3$ с 3 молями фенолов, из которых 0,75—2,5 моля представляют фенол, а 0,5—2,25 моля — другие фенолы, напр. крезолы нафтолы и др. В. Ш.

71713 П. Способ получения основной висмутовой соли оксифлавонсульфоновых кислот. Кох, Рейзер (Verfahren zur Herstellung basischer Wismutsalze von Oxyflavonsulfonsäuren. Koch Konrad, Reiser Mario) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 951722, 25.10.56

К р-ру 9,7 *г* $Bi(NO_3)_3$ в 38 *мл* 30%-ной CH_3COOH, разбавленному 78 *мл* воды, добавляют при т-ре ~ 20° р-р 3,82 *г* кверцетиновой к-ты в 10 *мл* 1 н. NaOH и 28 *мл* воды. Осадок отмывают от к-ты и высушивают, выход 11,5 *г*, содержание Bi 28,2%. Р-р 9,7 *г* $Bi(NO_3)_3$ в 24 *мл* 30%-ной CH_3COOH вводят при перемешивании в смес

33 *мл* 10%-ного водн. NH_3 и 126 *мл* воды. $Bi(OH)_3$ центрифугируют, промывают водой, смешивают с 300 *мл* воды и к полученной суспензии прибавляют при размешивании при 60—70° р-р 7,6 *г* кверцетин-сульфоновой-6′ к-ты в 100 *мл* воды, выпавшую соль промывают и высушивают. Выход 11 *г*. Л. Макарова

71714 П. **Замещенные бензодиоксаны. Гаррисон** (Substituted benzodioxanes. Harrison Stuart A.) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2789985, 23.04.57

В-ва ф-лы (I), где R — алкил или арил с 1—10 атомами C, получают при р-циях соответствующих п-замещенных фенолов с водн. CH_2O при 120—130°, повышенном давлении и в присутствии кислых катализаторов. Время р-ций 20 мин.— 15 час. I применяют в качестве промежуточных продуктов для произ-ва пластификаторов, противоокислителей, смол, бактерицидов, фунгицидов и т. д. I применяют для модификации высыхающих масел. 1200 *г* *п-трет*-бутилфенола, 650 *г* 37%-ного формалина и 8 *г* щавелевой к-ты нагревают с перемешиванием при 155—160° и давл. 8,05—8,4 *ат*. После перегонки получают I, R — *трет*-бутил (II), т. кип. 80—82°/0,2 *мм*, d_4^{20} 1,0560, $n^{20}D$ 1,520. Аналогично получают I, R—CH_3, т. пл. 40—41° (из CH_3OH). При нагревании II с избытком дибутилмалеината при 220—230° получают в-во с т. кип. 140—142°/0,15 *мм*, которому приписывается строение 2,3-дигидро-2,3-дикарбоэтокси-6-*трет*-бутилбензопирана (III). Автор полагает, что при распаде II образуется нестойкий *о*-метиленхинон, реагирующий с диенофилом с образованием III. Н. Маторина

71715 П. **Способ дегидрирования. Бетнер** (Dehydrogenation process. Boettner Fred E.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США, 2744903, 8.05.56

Описан способ получения метил- и диметилпиридинов (пиколинов и лутидинов) из HCHO, изобутилена (I) и NH_3 (или CH_3NH_2) в две стадии. В первой стадии осуществляют взаимодействие I, HCHO и NH_3(CH_3NH_2) в присутствии HCl при 20—125°, обычно под давлением. При этом образуется смесь азотистых оснований, содержащая в случае NH_3 6,6-диметилтетрагидро-1,3-оксазин и тетрагидропиколин, а в случае CH_3NH_2 — 3,6,6-триметилтетрагидро-1,3-оксазин и 1,4-диметилтетрагидро-Δ-3-пиридин. Порядок смешения компонентов безразличен, а HCl можно применять в форме NH_4Cl или $CH_3NH_2 \cdot HCl$. Во второй стадии смесь азотистых оснований подвергают дегидрированию в жидкой фазе при 100—250° в присутствии Ni-Ренея или порошка Cu или в газовой фазе при 250—500° над активными окислами Cr, V, W или Mo, преимущественно на носителе (активированная Al_2O_3). Кроме упомянутых выше катализаторов, можно применять Cu-Al_2O_3, платинированный асбест, Pd на асбесте, губчатый Pd, Zn-пыль, окиси Ti, Th, Ce на Al_2O_3, сульфид Mo, хромит Cu, V_2O_5 на SiO_2, смеси окислов щел.-зем. металлов с Cr_2O_3 и др. В эмалированной автоклав загружают при перемешивании 284,2 вес. ч. 95%-ного параформа (II), 300 вес. ч. воды и 160,5 вес. ч. NH_4Cl, охлаждают до +3° и добавляют 207,5 вес. ч. жидкого I. Автоклав медленно нагревают до 54°, причем давление доходит до 7,15 *ат*. Подогрев прекращают, а когда т-ра достигнет 70° и начнется экзотермич. р-ция, начинают охлаждать. После достижения 107° т-ра начинает падать; когда она дойдет до 91° опять включают подогрев и выдерживают смесь 2,5 часа при т-ре ⩽ 98°. Охладив автоклав, выпускают избыточный I, конденсируя его в охлаждаемой ловушке. Содержимое автоклава экстрагируют эфиром. Красное масло (верхний слой) отделяют, водн. слой обрабатывают 280 вес. ч. 50%-ного р-ра NaOH при т-ре < 35° и экстрагируют $CHCl_3$, экстракт соединяют с маслом, сушат безводн. $MgSO_4$, фильтруют и перегоняют в вакууме, получая 201,2 вес. ч. красного масла, в котором содержатся тетрагидро-γ-пиколин, N-метилтетрагидро-γ-пиколин, N,N′-метилен-*бис*-(тетрагидро-γ-пиколин), диметилтетрагидро-1,3-оксазин. В колонну помещают слоем высотой 530 *мм* гранулированный Cr_2O_3-Al_2O_3-катализатор дегидрирования, продувают N_2 и нагревают до 475°. В слабом токе N_2 в верхнюю часть колонны вводят по каплям 201 вес. ч. красного масла. В первой ловушке (охлаждается льдом) собирают 116 вес. ч. продукта, образующего 2 слоя; в ловушке, охлаждаемой твердым CO_2 и ацетоном, собирают 45 вес. ч. I. Из первой ловушки отгоняют I, водн. слой экстрагируют эфиром, экстракт соединяют с верхним масляным слоем, сушат KOH, фильтруют и перегоняют, собирая фракцию 50—100°/25 *мм*. Вторичная перегонка дает 47 вес. ч. γ-пиколина (фракция 46—56°/24 *мм*), выход 22%. Приведено еще несколько аналогичных примеров. Н. Дабагов

71716 П. **Производство 1-арил-3-метилпиразолонов-5. Миллер, Веро** (Manufacture of 1-aryl-3-methyl-5-pyrazolones. Miller John, Vero Eric) [Genatosan Ltd]. Англ. пат. 753681, 25.07.56

1-арил-3-метилпиразолоны-5 (I) получают при р-циях солей арилгидразинов с дикетенами в присутствии разб. к-т при 60—80°. К суспензии 14,5 ч. $C_6H_5NHNH_2HCl$ в смеси 20 ч. конц. HCl (к-та) с 40 ч. воды при 70° прибавляют по каплям 8,4 ч. дикетена (II). Р-р охлаждают до 40°, прибавляют к нему 160 ч. воды, обрабатывают активированным C, фильтруют и охлаждают до 5°. При перемешивании вводят в смесь 30%-ный водн. р-р NaOH до нейтр. р-ции по конго красному, осадок отсасывают, промывают водой и получают 13,1 ч. 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (III), т. пл. 126—127°, выход 75%. Аналогично получают другие I (указаны арил, т. пл. в °C и выход в %): *п*-толил, 132—134, 82; *п*-нитрофенил 218, 80; *п*-сульфофенил, 310, 88. Приведен способ получения III из твердого фенилгидразин-N-сульфоната Na (IV) и II с применением HCl (к-та) или H_2SO_4, а также способ с применением р-ра IV, полученного из р-ров $C_6H_5N_2Cl$ и Na_2SO_3. Н. Маторина

71717 П. **Продукты реакций аминотриазина. Вонсидлер** (Aminotriazine reaction products. Wohnsidler Henry P.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2785149, 12.03.57

Производные (I) аминотриазинов (II), способные реагировать с альдегидами, получают при р-циях II с галоидгидринами и моноалканоламинами. При р-циях I с альдегидами, с их производными или с продуктами их превращений получают термопластичные или термореактивные катионные аминопласты (III), применяемые в пром-стях пластмасс, текстильной, бумажной, для покрытий и в качестве, адгезивов. 252 ч. меламина (IV) и 320 ч. CH_2OHCH_2Cl нагревают 10 мин. при перемешивании и т-ре 120°. К смеси в течение 15 мин. по каплям прибавляют 122 ч. $HOCH_2CH_2NH_2$, реакционную массу выдерживают 55 мин. при 160°, охлаждают, промывают спиртом и отсасывают. Получают 497 ч. смеси (V), содержащей производные IV. Приведены предположительные ф-лы компонентов V. 150 ч. V, 14,5 ч. 37,1%-ного формалина и 26,0 ч. воды нагревают несколько мин. при 70° и получают р-р III. Аналогично получают III с другими соотношениями исходных в-в и из CH_2O, CH_3CHO, C_3H_7CHO, $CH_2{=}CHCHO$, метакролеина, $(CH_2O)_n$, $CH_3CH(OH)CH_2Cl$, $CH_2(OH)$-CH_2Br, монопропаноламина, N-фенилмеламина, бензогуанамина, $CH_2OHCHOHCH_2Cl$, 2-амино-бутанола-1. Н. Маторина

71718 П. **Очистка полимеризующихся гетероциклических азотистых соединений при низких темпера-**

турах. Хаскелл, Мак-Кей (Purification of polymerizable heterocyclic nitrogen compounds at low temperatures. Haskell Donald M., McKay Dwight L.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2768169, 23.10.56

Мономеры ряда пиридина или хинолина, получаемые дегидрированием соответствующих алкилпроизводных и загрязненные полимерами, низкокипящими примесями и исходными продуктами, отделяют от низкокипящих; полученный концентрат обрабатывают предельным углеводородом с 3—6 атомами С, р-р сливают с полимерного коагулята и отгоняют углеводород. Дальнейшее разделение осуществляют экстракцией или дробной кристаллизацией и перегонкой в вакууме. Неполимеризуемые в-ва рециклизуют. Приведены технологич. схемы процесса. Смесь, содержащую 65% 2-метил-5-винилпиридина (I), 30% 5-этил-2-метилпиридина (II) и 5% полимеров, обрабатывают при 4,4—15,5° равным объемом *н*-пентана, жидкость отделяют и быстро испаряют при 10 *мм* рт. ст. Начальная т-ра испарения —12,2°, конечная 43,3°. В остатке — смесь I и II, содержащая <0,5% полимеров и углеводородов. М. К.

71719 П. Способ получения 7-амино-2-окси-4-метилхинолинов. Шпете (Verfahren zur Herstellung von 7-amino 2-oxy-4-methyl-chinolinen. Späthe Heinz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 958647, 21.02.57

7-амино-2-окси-4-метилхинолин (I) и его производные получают внутримолекулярной конденсацией 1-ацетоацетиламино-3-аминобензола (II) и его производных в водн. р-ре или суспензии в условиях от умеренно кислой до слабощел. среды, предпочтительно в присутствии H_2SO_4, HCl, CH_3COOH, сульфокислот или кислых фосфатов. Можно получать производные I, содержащие в 6- или 8-положении галоген, алкил или сульфогруппу, а в 7-аминогруппе алкилы, аралкилы или арилы. Исходные в-ва могут быть получены непосредственно в реакционном сосуде из *м*-фенилендиаминов и дикетона (III). I и производные применяют для получения красителей и текстильных вспомогательных средств. Р-р 22,2 ч. 97%-ного технич. *м*-фенилендиамина в 200 ч. воды обесцвечивают углем, подкисляют 6,3 ч. лед. CH_3COOH, при перемешивании и т-ре 70—75° прибавляют по каплям в течение часа 18,5 ч. III и кипятят еще час. Горячий кристаллизующийся р-р нейтрализуют NaOH, охлаждают, отсасывают, промывают водой. Выход I 75%, т. пл. 269—270°. Аналогично получен I из суспензии 24,7 ч. солянокислого II в 135 ч. воды и 17 ч. 4 н. р-ра CH_3COONa, выход неочищ. I 92%, т. пл. 274° (из сп.) и в 125 ч. воды и 30 ч. 4н. р-ра NaOH с выходом 92%, т. пл. 270—272°. 22 ч. технич. 1-ацетоацетиламино-3-диметиламинобензола кипятят 2 часа с 200 ч. воды, охлаждают, отсасывают, промывают и получают 7-диметиламино-2-окси-4-метилхинолин, выход 95%, т. пл. 265—266° (из сп.). К р-ру 21 ч. технич. 95%-ного 3-амино-3′-оксидифениламина в 250 ч. воды и 23 ч. 5н. HCl, обесцвеченному углем, прибавляют при 85—90° в течение 30 мин. 9,3 ч. III, сохраняя с помощью 35 ч. 4н р-ра CH_3COONa pH 2—4. Теплую уксуснокислую суспензию отсасывают, промывают водой, получают 7-(3′-оксифениламино)-2-окси-4-метилхинолин, выход 80%, т. пл. 282° (из сп.). Аналогичными способами получены (даны выход в % и т-ры плавления в °С): из толуилендиамина-2,6 7-амино-2-окси-4,8-диметилхинолин, 69, 243—244° (из воды); из толуилендиамина-2,4 7-амино-2-окси-4,6-диметиламинохинолин, 80, 356—357 (из сп.); из 4-хлор-1,3-диаминобензола 6-хлор-7-амино-2-окси-4-метилхинолин, 81, 340—341 (из сп.); из 1,3-диаминобензолсульфокислоты-4 7-амино-2-окси-4-метилхинолинсульфокислоту-6, выход неочищ. 68%, т. разл. 340—350° (из воды). А. Дулов

71720 П. Дегидратация 3-циан-4-карбоксамид-6-метилпиридона-2. Сонг, Гордон (Dehydration of 3-cyano-4-carboxamide-6-methyl-2-pyridone. Song John, Gordon John Edson) [American Cyanamid Co]. Пат. США 2752353, 26.06.56

В предложенном способе устранено образование побочных продуктов хлорирования. К смеси 670 ч. $CHCl_3$, 189 ч. пиридина и 100 ч. $POCl_3$ прибавляют при т-ре < 20° и размешивании 100 ч. 3-циан-6-метилпиридон-2-карбоксамида-4, очень медленно нагревают до 60° и размешивают при 60—69° до окончания р-ции. Реакционную смесь охлаждают до < 10° и выливают в 250 ч. льда, кипятят до полного разложения всех комплексов, отгоняют $CHCl_3$ с паром, охлаждают оставшуюся суспензию до 5°, фильтруют, промывают и сушат, получая с хорошим выходом 3,4-дициан-6-метилпиридон-2. Н. Энергетова

71721 П. Способ получения замещенных производных 1,3,4-тиадиазола. (Procédé pour la production de dérivés substitués du 1-3-4-thiadiazol) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.—G.] Франц. пат. 1109927, 3.02.56

В-ва общей ф-лы SC(SZ)=NN=CSXY, где X — CO, SO_2 или CH_2, Y — алкил или циклоалкил с 5—18 атомами С, который может содержать заместитель, напр, COOH, а Z — H, эквивалент металла или основания, замещ. или незамещ. алкил, циклоалкил, аралкил или арил, или же группа XY, или — SC=NN=C(SXY)S получают обработкой 1 моля 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола (I) 1—2 молями галоидоалкила ф-лы A—XY (A — Cl, Br или J) или галоидангидрида карбоновой или сульфоновой к-ты с 6—18 атомами С. В случае мол. соотношения компонентов 1 : 2 получают соединения ф-лы $YXS(C_2N_2S)SXY$, а при мол. соотношении 1 : 1 — соединения ф-лы $HS(C_2N_2S)SXY$ (II) или соответствующие щел. меркаптиды, которые можно переводить известными методами в соли других металлов, в тиоэфиры, смешанные сложные эфиры или смешанные дисульфиды. При взаимодействии 1 моля бифункционального алифатич. или ароматич. соединения, напр. ARA (R — 2-валентный углеводородный радикал, A — галоид), с 2 молями II или его щел. соли образуются соединения $[YXS(C_2N_2S)S']_2R$. При обработке I одновременно или последовательно двумя различными в-вами ф-лы AXY получают смешанные тиоэфиры или сложные эфиры I. Полученные в-ва применимы в качестве защитных средств против действия солнечных лучей и в качестве пластификаторов поливинилхлорида и других пластмасс. Их можно прибавлять к щел. очищающим средствам, содержащим фосфаты, для предотвращения коррозии или потускнения металлов, а также применять в качестве смачивающих, очищающих и гидрофобных в-в, добавок к смазочным маслам, ускорителей вулканизации и ингибиторов коррозии, возникающей при натяжении. Смесь (в вес. ч.) I 45, CH_3OH 600, р-ра NaOH 24 в воде 40, *н*-$C_8H_{17}Cl$ 88,8 кипятят 2—3 часа, отгоняют большую часть CH_3OH, остаток выливают в лед. воду и после разделения получают 2,5-ди-(*н*-октилмеркапто)-1,3,4-тиадиазол, выход 90%, т. пл. 32°. Вместо р-ра NaOH можно применять 108 вес. ч. 30%-ного р-ра CH_3ONa в CH_3OH; выход такой же. Продукт растворим в любой пропорции в маслах, применим в качестве защитного средства против действия солнечных лучей и, благодаря своей низкой т-ре плавления, не выкристаллизовывается, будучи нанесенным на кожу. 0,005%-ный спирт. р-р его пропускает лишь 4% лучей длиной 292 *мμ*. При замене 88,8 вес. ч. *н*-$C_8H_{17}Cl$ 115,8 вес. ч. 2-этил-*н*-гексилбромида получают 100 вес. ч. 2,5-

(2-этил-*н*-гексилмеркапто)-1,3,4-тиадиазола — бледно-желтое масло, т. кип. 232—235°/0,4 *мм* (слабое разл.). Это в-во применимо в качестве пластификатора для поливинилхлорида. Описано также получение (даны т. пл. в °С) 2,5-ди-(додецилмеркапто)-, 58—60, 2-(*н*-октилмеркапто)-5-меркапто, 75, 2,2′-дитио-*бис*-(-5-*н*-октилмеркапто)-, 74, 2-(2-этил-*н*-гексилмеркапто)-5-меркапто-, 55, и его циклогексиламмониевой соли (буроzеленоватый сироп), 2,2′-дитио-*бис*-[5-(2-этил-*н*-гексилмеркапто)] (масло), 2-додецилмеркапто-5-меркапто-, 2,2′-дитио-*бис*-(5-додецилмеркапто-), —, 2-октадецилмеркапто-5-меркапто-, 88—90, и его дисульфида, 102—103, 2-(2-этил-*н*-гексоилмеркапто)-5-меркапто-, 179—180, 2,5-ди-(2-этил-*н*-гексоилмеркапто)- (бурокрасное масло), 5-децилсульфонилмеркапто-2-меркапто-, 205—210 (разл.), и 2-(2-этил-*н*-гексилмеркапто)-5-карбоксиметилмеркапто-1,3,4-тиадиазолов. Я. Кантор

71722 П. Циклические соединения. Ватанабэ (Cyclic compounds. Watanabe Warren H.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2752357, 26.06.56

В-ва ф-лы A—Y—N(R)—C—CH_3 (I) (A и C связаны в цикл), где A—O, >NH или NR, Y — алкилен, имеющий 2 или 3 атома C между A и N и содержащий до 12 атомов C, R — H, алкил, арил, аралкил или циклоалкил с 1—12 атомами C, не содержащий этиленовых и ацетиленовых связей, получают при р-циях в-в ф-лы HA—Y—NHR с виниловыми эфирами ф-лы $R'OCH{=}CH_2$, где R′ — алкил, алкенил, аралкил, циклоалкил, алкоксиалкил, алкенилоксиалкил, феноксиалкил, алкоксиалкоксиалкил, оксиалкил и т. д. Р-ции протекают в присутствии р-римых Ag- или Hg-солей карбоновых к-т, имеющих pK 3,5—7. I применяют в качестве ингибиторов коррозии, для обработки ацетилцеллюлозного волокна с целью улучшения его стойкости к выцветанию и в качестве фунгицидов. 1 ч. бензоата Hg (II) прибавляют к смеси 60,9 ч. этаноламина (III) с 152,9 ч. $C_4H_9OCH_2CH_2OCH{=}CH_2$, растворяют при встряхивании и смесь перегоняют при давл. 60 *мм* рт. ст. После отгонки фракций с т. кип. 49—53° и 52,5—56° в куб прибавляют еще 1 ч. II и вновь отбирают фракцию с т. кип. 52—56°. Последние три фракции (47,9 ч.) — сырой 2-метилоксазолидин, $n^{25}D$ 1,4340, выход 55%, считая на III. Другим продуктом р-ции является 101,3 ч. 2-бутоксиэтанола, т. кип. 71—75°/20 *мм*, выход 81%, считая на III. Аналогично получают (даны т. кип. в °С/*мм* рт. ст., $n^{25}D$ и d_4^{25}, выход в %) 2,5- диметилоксазолидин, 62,5—64,5/100, 1,4366, 0,9371, 33, 2-метил-4-этилоксазолидин, 63—66/40, 1,4407, 0,9219, 55, 2,4,4-триметилоксазолидин, 70,5—71,0/120, 1,4240, 0,8904, 72, 2,3-диметилоксазолидин, 54—55/120, 1,4200, 0,9001, 68, 2-метил-3-фенилоксазолидин (IV), т. пл. 58—59° (из петр. эф.), выход 85,5%, 2-метилтетрагидро-1,3-оксазин, 68,5—69,0/100, 1,4407, 0,9459, 65, 2-метилимидазолидин т. пл. 47,5—48,5° (из петр. эф.), выход 48%, 2-метил-1,3-дифенилимидазолидин (V), т. пл. 92—93,5°, выход 82%, N,N′-ди-(2-этилгексил)-2-метилимидазолидин, т. кип. 138—139°/0,7 *мм*. Приведены данные по ингибированию коррозии стали в 10%-ной HCl-к-те в присутствии V и данные по фунгицидной активности IV против спор *Stemphylium sarcinaeforme* и *Monilinia fructicola*. Н. Маторина

71723 П. 2-замещенные ароматические тиазолы. Портер (2-substituted aromatic thiazoles. Porter Herschel D.) [Eli Lilly and Co.]. Пат. США 2780628, 5.02.57

При р-циях *o*-аминотиофенола (I) или его бензо-, алкил-, арил-, галоид-, алкокси-, окси- и других производных с тиомочевиной или с ее производными или с трудно гидролизуемыми тиоамидами ф-лы R′R″NC(S)R‴, где R′ и R″ — H, алкил, арил, аралкил, замещ. арил, или вместе с N — циклич. система пиперидина, пирролидина или морфолина, а R‴ — алкил, аралкил, арил, замещ. арил, NH_2, алкокси-, или алкилмеркаптогруппы, получают замещ. группой R‴ в положении 2 бензотиазолы (II). 13,7 *г* тиобензамида и 13,8 *г* I нагревают 2 часа при 150°, реакционную массу охлаждают и кристаллизуют из 300 *мл* спирта. Получают 16,7 *г* II, R‴ — C_6H_5, т. пл. 110—112°, выход 79%. Аналогично получают другие II (указаны R‴, т-ра плавления, в °С и выход в %) 2-пиридил, 131—133,5 (из сп.), 68; 3-пиридил, 123—126 (из сп.), 85; *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 170—172 (из сп.), 70; CH_3, т. кип. 92—96°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,6142, выход 77%. *n*-$H_2NC_6H_4$, 150—153 (из этилацетата (III) + гексан (IV), 71. 13,2 *г симм*-диэтилтиомочевины и 13,7 *г* I кипятят 4 часа в 50 *мл* сухого пиридина, пиридин отгоняют в вакууме и получают 5,7 *г* II, R‴ — C_2H_5NH, т. пл. 92—94° (из III + IV), выход 65%. Аналогично получают II, R‴ — *n*-$CH_3OC_6H_4NH$, т. пл. 158—160° (из III + IV), и II, R‴ — NH_2, т. пл. 122—124°. II применяют в качестве промежуточных продуктов, фунгицидов и фармацевтич. препаратов, а также как оптически отбеливающие в-ва для хлопка. М. Каплун

71724 П. Фотовосстановление. Никкерсон, Меркел (Photoreduction of reducible meterials. Nickerson Walter J., Merkel Joseph R.) [Rutgers Research and Endowment Foundation]. Пат. США 2734027, 7.02.56

Фотовосстановление проводят путем облучения видимым светом водн. р-ров в-в, способных к восстановлению, при сенсибилизирующем действии изоаллоксазиновых соединений общей ф-лы (I), где X — остаток рибитола [$—CH_2(CHOH)_3CH_2OH$], его тетраацетата или фосфата, а также остаток $—OOCCH_2CH_2COOH$, R и R′ — H или низшие алкилы; и в присутствии соединений, способных образовывать комплексы с металлами. В качестве стандарта для испытаний сенсибилизирующего действия различных в-в применен краситель хлористый трифенилтетразолий (II). Большое кол-во предполагаемых сенсибилизаторов испытывалось на их фотохим. действие как восстановлением красителя, так и измерением с помощью потенциометра их способности образовывать электрич. потенциал. Наибольшей активностью из всех испытанных в-в (соли UO_2, хинон-гидрохиноновая смесь, хлористый 3,6-диамино-10-метилакридиний, акрифлавин, акридин оранжевый, хинолиновый желтый, витамин A, хлортетрациклин, хинин, атарбин, акридин) обладал рибофлавин (III) (витамин B_2, в-во типа I). В качестве комплексообразующих в-в, которые снимают ингибирующее действие следов металлов, испытаны с положительным результатом на восстановление II в присутствии III ди-Na-соль этилендиаминотетрауксусной к-ты (IV), цистеин (при pH∼7), меркаптоянтарная к-та и карбоксиметилмеркаптоянтарная к-та. Восстановление II, напр., проводят облучением 375-*вт* лампой накаливания на расстоянии 15 *см* его водн. р-ра, содержащего $4 \cdot 10^{-5}$ моля III и $3 \cdot 10^{-3}$ моля IV (вода дистил.) при pH 5—9. Аналогично были восстановлены тетразолиевый синий, тетразолиевый оранжевый, йод, метиленовый синий, толуидиновый синий, розиндулин 2Б, трипановый синий, *o*-динитробензол, *n*-нитробензальдегид, $HgCl_2$ янусовый зеленый, Б малахитовый зеленый, цитохром C, синий нил, фенольный синий, резазурин, фенолиндо-2,6-дихлорфенол и соли Ag, напр., $AgNO_3$. Восстановленные соединения можно затем снова окислять и восстанавливать, что позволяет приме-

нять их в качестве индикаторов, напр., для биологич. систем, для получения фоторепродукций и т. п. По предположению авторов соединения типа I служат переносчиком H от воды к восстанавливаемому в-ву.

Л. Макарова

См. также: Кинетика синтеза этилацетата 70108. Синтез α-хлоракриламида 72850. Алкилирование C_6H_6 олефинами 70116. Синтез фенола и ацетона из кумола 70814. Кинетика щел. плавления нафталинсульфокислот 70115. Получение винил и изопропилфенолов 70815. Дегидрирование $C_6H_5CH_2OH$ в C_6H_5CHO 70152. Синтез изоцианатов 70836. Катализатор оксосинтеза 72037

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

71725. Автоматизация производств анилино-красочной промышленности. Беркман Б. Е., Герулайтис Ю. Н. В сб.: Автоматиз. хим. и коксохим. произ-в, М., Металлургиздат, 1958, 203—221

Приведены схемы и описания автоматизации произ-в C_6H_5Cl, анилина, фталевого ангидрида и бензидина, а также данные о технико-экономич. эффективности автоматизации произ-в анилино-красочной промышленности.

В. Уфимцев

71726. Красители для пищевых и фармацевтических целей. Гизотти (Coloranti par alimentari e per farmacia. Ghisotti F.), Boll. chim. farmac., 1957, 96, № 8, 365—368 (итал.)

Обзор итальянского ассортимента красителей (23 марки) для окраски пищевых и фармацевтич. продуктов.

В. Уфимцев

71727. Исследования в нафталиновом ряду. Часть XVIII. Получение ароил-1-нафтолов и применение ацил- и ароил-1-нафтолов в качестве азосоставляющих. Часть XIX. Получение оксикетонов β-нафтола и их применение в качестве азосоставляющих. Часть XX. Получение и применение ариламидов кислоты Шеффера в качестве азосоставляющих. Десаи, Десаи (Studies in the naphthalene series: Part XVIII. Preparation of aroyl-1-naphthols and the use of acyl and aroyl-1-naphthols as coupling components. Part XIX. Preparation and use of the hydroxy ketones of β-naphthol as coupling components. Part XX. Preparation and use of arylamides of Schaeffer's acid as coupling components. Desai R. D., Desai R. M.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C) 14, № 10, B498—B504, B505—B508; B509—B512 (англ.)

XVIII. Синтезированы и испытаны в качестве азосоставляющих для холодного крашения некоторые 2-ацил- и 2-ароилпроизводные 1-нафтола. Сочетанием этих производных с диазотированными 4-хлор-2-аминоанизолом, *м*-хлоранилином, *о*-хлоранилином и дианизидином синтезированы моноазокрасители как таковые, так и на хлопчатобумажной ткани. Определена субстантивность ацилпроизводных 1-нафтола к хлопковому волокну по методу «поглощения УФ-света». Введение в 1-нафтол кетогруппы оказывает существенное влияние на оттенок, прочность и субстантивность получаемых из них моноазокрасителей. Лишь некоторые орто-изомеры ацилпроизводных 1-нафтола обладают повышенной субстантивностью сравнительно с *п*-изомерами, с увеличением мол. веса субстантивность не увеличивается и, вопреки теории Schirm (Chem. Abstr., 1936, 30, 2009), циннамоилпроизводные 1-нафтола оказались высоко субстантивными. 10 *г* 1-нафтола (I) постепенно прибавляют в течение 1 часа к смеси 11 *г* коричной к-ты и 10 *г* безводн. $ZnCl_2$ (II), нагревают при 135—140° 2 часа и выливают в 500 *мл* разб. HCl при 0°, отделенный продукт обрабатывают горячей водой и р-ром $NaHCO_3$, растворяют в р-ре щелочи, выделяют подкислением и извлечением гексаном 2-циннамоил-1-нафтол, выход 18%, т. пл. 125—126° (из сп.). Аналогично из 10 *г* I, 11 *г* *п*-анисовой к-ты и 10 *г* II (3 часа при 140—145°) получают 2-(4′-анизоил)-1-нафтол, выход 10%, т. пл. 128—129° (из сп.). Смесь 13 *г* хлористого циннамоила и 15 *мл* $C_6H_5NO_2$ при 0—5° при размешивании приливают в течение 1 часа к смеси 10 *г* I, 10 *г* II и 50 *мл* $C_6H_5NO_2$, через 48 час. выделяют продукт р-ции и очищают растворением в разб. р-ре щелочи и осаждением путем подкисления 4-циннамоил-1-нафтол, выход 31,5%, т. пл. 191° (из ацетона + вода, 2 : 1); образования орто-изомера не наблюдается. Аналогично из 12 *г* хлористого *п*-анизоила и 10 *г* I получают 4-(4′-анизоил)-1-нафтол, выход 48%, т. пл. 178° (из ацетона + вода, 2 : 1); а из 12 *г* хлористого *о*-метоксибензоила и 10 *г* I — 4-(2′-метоксибензоил)-1-нафтол, выход 59%, т. пл. 183—184° (из ацетона + вода, 2 : 1). 20 *г* хлористого бензоила при 0° приливают к смеси 20 *г* I, 20 *г* II и 100 *мл* $C_6H_5NO_2$, через 48 час. при 25° выделяют продукт р-ции, очищают переосаждением из 5%-ного р-ра щелочи и извлекают петр. эфиром 2-бензоил-1-нафтол, выход 2%, т. пл. 76—77° (из сп.); в остатке остается 4-бензоил-1-нафтол, выход 25%, т. пл. 165° (из сп.). 0,8 *г* 4-хлор-2-аминоанизола замешивают в пасту с 2 *мл* горячей воды, приливают смесь 8,4 *мл* воды и 1,6 *мл* конц. HCl, охлаждают до 10—15° и диазотируют р-ром 0,5 *г* $NaNO_2$ в 4 *мл* воды, после чего размешивают 30 мин. при 12°. Из диазораствора удаляют избыток минер. к-ты прибавлением р-ра 0,8 *г* кристаллич. Na-ацетата в 5 *мл* воды и при охлаждении сочетают с р-ром 1 *г* 4-ацетил-1-нафтола в 50 *мл* 2%-ного р-ра NaOH, получают 2-(2′-метокси-5′-хлорбензолазо)-4-ацетил-1-нафтол, выход 90%, т. пл. 254° (из CH_3COOH), окрашивает хлопок в красновато-коричневый цвет, светопрочность 6—7. Аналогично получены следующие красители (указаны наименование красителя, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель для кристаллизации, цвет выкраски на хлопке и светопрочность): 4-(2′-метокси-5′-хлорбензолазо)-2-ацетил-1-нафтол, 63, 202, CH_3COOH, желтовато-коричневый, 1; 4-(3′-хлорбензолазо)-2-ацетил-1-нафтол, 80, 146, спирт, оливковый, 4—5; 4-(2′-хлорбензолазо)-2-ацетил-1-нафтол, 73, 172, CH_3COOH, светло-оливковый, 4—5; дифенил-*бис*-[(4′-*азо*-4)-2-ацетил-1-нафтол], 60, > 340, $C_6H_5NO_2$, желтовато-коричневый, 2; 4-(2′-метокси-5′-хлорбензолазо)-2-пропионил-1-нафтол, 65, 190, CH_3COOH, светло-коричневый, 1; 4-(3′-хлорбензолазо)-2-пропионил-1-нафтол, 78, 132, спирт, оливковый, 4—5; 4-(2′-хлорбензолазо)-2-пропионил-1-нафтол, 78, 151, CH_3COOH, светло-оливковый, 3—4; дифенил-*бис*-[(4′-*азо*-4)-2-пропионил-1-нафтол], 65, > 340, $C_6H_5NO_2$, светло-коричневый, 1; 4-(2′-метокси-5′-хлорбензолазо)-2-бутирил-1-нафтол, 67, 182, CH_3COOH, светло-коричневый, 1; 4-(3′-хлорбензолазо)-2-бутирил-1-нафтол, 77, 174, CH_3COOH, оливковый, 6—7; 4-(2′-хлорбензолазо)-2 бутирил-1-нафтол, 78, 120, CH_3COOH, светло-оливковый, 4—5; дифенил-*бис*-[(4′-*азо*-4)-2-бутирил-1-нафтол], 69, 248, $C_6H_5NO_2$, светло-коричневый, 1; 4-(2′-метокси-5′-хлорбензолазо)-2-циннамоил-1-нафтол, 61, т. разл. 175, CH_3COOH, ярко-алый, 1; 4-(3′-хлорбензолазо)-2-циннамоил-1-нафтол, 87, т. разл. 200, спирт, ярко-алый, 1; 4-(2′-хлорбензолазо)-2-циннамоил-1-нафтол, 79, 198, CH_3COOH, ярко-желтый, 1; дифенил-*бис*-[(4′-*азо*-4)-2-циннамоил-1-нафтол], 88, 223, CH_3COOH, красновато-коричневый; 1; 4-(2′-метокси-5′-хлорбензолазо)-2-бензоил-1-нафтол, 68, 214, CH_3COOH, желтый, 4—5; 4-(3′-хлорбензолазо)-2-бензоил-1-нафтол, 90, 172, CH_3COOH, оливковый, 6—7; 4-(2′-хлорбензолазо)-2-бензоил-1-нафтол, 82, 191, спирт, оливковый, 6—7; дифенил-*бис*-[(4′-*азо*-4)-2-бензоил-1-нафтол], 88, 245, CH_3COOH, светло-коричневый, 2;

4-(2'-метокси-5'-хлорбензолазо)-2-(*п*-анизоил)-1-нафтол, 82, 219, CH_3COOH, желтый, 4—5; 4-(3'-хлорбензолазо)-2-(*п*-анизоил)-1-нафтол, 90, 117, спирт, оливковый, 6—7; 4-(2'-хлорбензолазо)-2-(*п*-анизоил)-1-нафтол, 85, 200, спирт, желтый, 4—5; дифенил-*бис*-[(4'-*азо*-4)-2-(*п*-анизоил)-1-нафтол], 92, 251, CH_3COOH, желтовато-коричневый, 2; 2-(2'-метокси-5'-хлорбензолазо)-4-ацетилнафтол, 90, 254, CH_3COOH, красно-коричневый, 6—7; 2-(3'-хлорбензолазо)-4-ацетил-1-нафтол, 66, 177, спирт, коричневый, 4—5; 2-(2'-хлорбензолазо)-4-ацетил-1-нафтол, 67, 200, CH_3COOH, красный, 6—7; дифенил-*бис*-[(4'-*азо*-2)-4-ацетил-1-нафтол], 75, > 340, CH_3COOH, синевато-фиолетовый, 4—5; 2-(2'-метокси-5'-хлорбензолазо)-4-пропионил-1-нафтол, 82, 228, CH_3COOH, интенсивно-красный, 7—8; 2-(3'-хлорбензолазо)-4-пропионил-1-нафтол, 71, 160, спирт, красновато-коричневый, 3; 2-(2'-хлорбензолазо)-4-пропионил-1-нафтол, 68, 197, спирт, коричневый, 4—5; дифенил-*бис*-[(4'-*азо*-2)-4-пропионил-1-нафтол], 79, >340, CH_3COOH, фиолетовый, 3—4; 2-(2'-метокси-5'-хлорбензолазо)-4-бутирил-1-нафтол, 82, 211, CH_3COOH, интенсивно-красный, 6—7; 2-(3'-хлорбензолазо)-4-бутирил-1-нафтол, 74, 144, спирт, красный, 4—5; 2-(2'-хлорбензолазо)-4-бутирил-1-нафтол, 66, 170, CH_3COOH, алый, 4—5; дифенил-*бис*-[(4'-*азо*-2)-4-бутирил-1-нафтол], 72, 270, $C_6H_5NO_2$, фиолетовый, 3—4; 2-(2'-метокси-5'-хлорбензолазо)-4-циннамоил-1-нафтол, 79, 258, CH_3COOH, интенсивно-красный, 6—7; 2-(3'-хлорбензолазо)-4-циннамоил-1-нафтол, 71, 172, спирт, интенсивно-алый, 4—5; 2-(2'-хлорбензолазо)-4-циннамоил-1-нафтол, 63, 225, CH_3COOH, красный, 6—7; дифенил-*бис*-[(4'-*азо*-2)-4-циннамоил-1-нафтол], 67, 260, $C_6H_5NO_2$, синевато-фиолетовый, 4—5; 2-(2'-метокси-5'-хлорбензолазо)-4-бензоил-1-нафтол, 74, 260, CH_3COOH, красный, 7; 2-(3'-хлорбензолазо)-4-бензоил-1-нафтол, 69, 226, CH_3COOH, алый, 4—5; 2-(2'-хлорбензолазо)-4-бензоил-1-нафтол, 70, 221, CH_3COOH, ярко-алый, 4—5; дифенил-*бис*-[(4'-*азо*-2)-4-бензоил-1-нафтол], 70, > 300, $C_6H_5NO_2$, синевато-фиолетовый, 4—5; 2-(2'-метокси-5'-хлорбензолазо)-4-(*п*-анизоил)-1-нафтол, 68, 238, CH_3COOH, красный, 6—7; 2-(3'-хлорбензолазо)-4-(*п*-анизоил)-1-нафтол, 73, 215, CH_3COOH, алый, 4—5; 2-(2'-хлорбензолазо)-4-(*п*-анизоил)-1-нафтол, 67, 211, CH_3COOH, алый, 4—5; дифенил-*бис*-[(4'-*азо*-2)-4-(*п*-анизоил)-1-нафтол], 78, 302, $C_6H_5NO_2$, фиолетовый, 3—4; 2-(2'-метокси-5'-хлорбензолазо)-4-(*о*-метоксибензоил)-1-нафтол, 74, 258, спирт, интенсивно-красный, 6—7; 2-(3'-хлорбензолазо)-4-(*о*-метоксибензоил)-1-нафтол, 82, 212, CH_3COOH, ярко-алый, 6—7; 2-(2'-хлорбензолазо)-4-(*о*-метоксибензоил)-1-нафтол, 66, 239, CH_3COOH, алый, 6—7; дифенил-*бис*-[(4'-*азо*-2)-4-(*о*-метоксибензоил)-1-нафтол], 68, 297, CH_3COOH, фиолетовый, 3—4.

XIX. Испытаны в качестве азосоставляющих 6-ацетил-, 6-пропионил- и 6-бутирил-2-нафтолы, получаемые конденсацией метилового эфира 2-нафтола с хлористыми ацилами в присутствии безводн. $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ (сам 2-нафтол не вступает в эту р-цию) и последующим деметилированием 48%-ной HBr в 80%-ной CH_3COOH. Сочетанием их с 4 указанными выше диазотированными ариламинами получены азокрасители и исследованы, аналогично указанному в части XVIII. При сочетании 1-циннамоил-, 1-бензоил- и 1-(*п*-анизоил)-2-нафтолов также происходит образование азокрасителей с одновременным вытеснением ароильной группы из положения 1. Смесь 5 *г* 6-ацетил-2-метоксинафталина, 35 *мл* 70%-ной CH_3COOH и 15 *мл* 48%-ной HBr кипятят 4 часа, выливают в 350 *мл* воды со льдом, остаток отфильтровывают, извлекают 5%-ным р-ром NaOH и подкислением выделяют 6-ацетил-2-нафтол, выход 50%, т. пл. 173—174°. 11 *г* безводн. $AlCl_3$ в течение 2 час. при 0° прибавляют при размешивании к смеси 5 *г* 2-метоксинафталина и 4,5 *г* хлористого бензоила в 25 *мл* $C_6H_5NO_2$, т-ру медленно повышают до 27° и выдерживают еще 24 часа, смесь выливают на воду со льдом и отгоняют $C_6H_5NO_2$. После промывки горячей водой и р-ром $NaHCO_3$ смолистый осадок извлекают 5%-ным р-ром NaOH и выделяют подкислением 1-бензоил-2-нафтол, выход 76%, т. пл. 144—145° (из сп.); кристаллизацией нерастворимого в 5%-ном р-ре NaOH остатка из петр. эфира выделяют 1-бензоил-2-метоксинафталин, выход 10%, т. пл. 121—122°. Аналогично получают 1-анизоил-2-нафтол (выход 23%, т. пл. 116°) и 1-анизоил-2-метоксинафталин (выход 29%, т. пл. 160—161°), а также 1-циннамоил-2-нафтол (выход 5%, т. пл. 116°) и 1-циннамоил-2-метоксинафталин (выход 18%, т. пл. 142°). Аналогично указанному выше получены следующие азокрасители: 1-(2'-метокси-5'-хлорбензолазо)-6-ацетил-2-нафтол, 73, 271, CH_3COOH, красный, 6—7; 1-(3'-хлорбензолазо)-6-ацетил-2-нафтол, 67, 209, CH_3COOH, оранжевый, 4—5; 1-(2'-хлорбензолазо)-6-ацетил-2-нафтол, 66, 192, CH_3COOH, алый, 3; дифенил-*бис*-[(4'-*азо*-1)-6-ацетил-2-нафтол], 69, > 340, CH_3COOH, фиолетовый, 3—4; 1-(2'-метокси-5'-хлорбензолазо)-6-пропионил-2-нафтол, 71, 238, CH_3COOH, желтовато-красный, 4—5; 1-(3'-хлорбензолазо)-6-пропионил-2-нафтол, 72, 194, спирт, оранжевый, 4—5; 1-(2'-хлорбензолазо)-6-пропионил-2-нафтол, 65, 171, CH_3COOH, алый, 3; дифенил-*бис*-[(4'-*азо*-1)-6-пропионил-2-нафтол], 83, > 340, CH_3COOH, фиолетовый, 3—4; 1-(2'-метокси-5'-хлорбензолазо)-6-бутирил-2-нафтол, 74, 217, CH_3COOH, ярко-красный, 4—5; 1-(3'-хлорбензолазо)-6-бутирил-2-нафтол, 74, 162, спирт, оранжевый, 3; 1-(2'-хлорбензолазо)-6-бутирил-2-нафтол, 66, 146—147, спирт, алый, 4—5; дифенил-*бис*-[(4'-*азо*-1)-6-бутирил-2-нафтол], 63, > 340, $C_6H_5NO_2$, фиолетовый, 3—4.

XX. Испытаны анилид, *п*-толуидид, *α*-нафтиламид, β-нафтиламид и бензидид к-ты Шеффера в качестве азосоставляющих для холодного крашения; эти арилсульфамиды получены по ранее известному методу (Pollak u. Blumenstock, Monatsh. Chemie, 1928, **49**, 203). Субстантивность их значительно ниже субстантивности ацилпроизводных 1-нафтола, описанных в части XVIII. Из этих арилсульфамидов, аналогично указанному выше, получены следующие красители (указаны ариламид, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель для кристаллизации, цвет выкраски на хлопке и светопрочность: а) производные 1-(2'-метокси-5'-хлорбензолазо)-2-нафтол-6-сульфокислоты: анилид, 72, 276, CH_3COOH, алый, 4—5; *п*-толуидид, 70, 273, CH_3COOH, алый, 4—5; 2-нафтил-амид, 86, 257, CH_3COOH, ярко-красный, 3—4; 1-нафтиламид, 86, 236, CH_3COOH, ярко-красный, 2—3; бензидид, 71, >340, $C_6H_5NO_2$, красновато-коричневый, 2—3; б) производные 1-(3'-хлорбензолазо)-2-нафтол-6-сульфокислоты: анилид, 77, 236, спирт, ярко-оранжевый, 3—4; *п*-толуидид, 69, 259, CH_3COOH, ярко-оранжевый, 3—4; 2-нафтиламид, 74, 200, CH_3COOH, оранжевый, 3; 1-нафтиламид, 74, т. разл. 188, CCl_4, оранжевый, 2—3; бензидид, 69, >340, $C_6H_5NO_2$, желтовато-коричневый, 2—3; в) производные 1-(2'-хлорбензолазо)-2-нафтол-6-сульфокислоты: анилид, 76, 258, CH_3COOH, оранжевый, 4—5; *п*-толуидид, 66, 280, CH_3COOH, оранжевый, 4—5; 2-нафтиламид, 77, 252, CH_3COOH, оранжевый, 2—3; 1-нафтиламид, 85, т. разл. 150, CCl_4, оранжевый, 2—3; бензидид, 72, > 340, $C_6H_5NO_2$, красновато-коричневый, 2—3; г) производные дифенил-*бис*-[(4'-*азо*-1)-2-нафтол-6-сульфокислоты]: анилид, 72, > 330, $C_6H_5NO_2$, фиолетовый, 2—3; *п*-толуидид, 81, 314, $C_6H_5NO_2$, фиолетовый, 2—3; 2-нафтиламид, 70, 310, $C_6H_5NO_2$, фиолетовый, 2—3; 1-нафтиламид, 87, 305, $C_6H_5NO_2$, фиолетовый, 3; бензидид, 78, > 340, $C_6H_5NO_2$, фиолетовый, 3. Часть XVII см. J. Scient. and Industr. Res., 1952, **11B**, 290—291.

В. Уфимцев

71728. Хроматография на бумаге кислотных трифенилметановых красителей. Добаш (Papírová chromatografie kyselých trifenylmethanových barviv. Dobáš Jaroslav), Chem. listy, 1957, **51**, № 6, 1202—1203 (чешск.); Collect. czechosl. chem. communs, 1958, **23**, № 1, 146—148 (нем.; рез. русск.)

Кислотные трифенилметановые красители (Na-соли сульфокислот) качественно разделяют нисходящей хроматографией на бумаге (ватман № 4) в двухфазной системе бутанол — пиридин — вода (3 : 1 : 3). Бумагу перед хроматографией подвергают в течение 10—15 час. действию паров водн. фазы или воды. Значения R_f в атмосфере паров водн. фазы (паров воды): кислотный бриллиантовый зеленый 6 B 0,36 (0,57), хлорный зеленый 0,49 (0,64), кислотный фиолетовый 5BN 0,37 (0,59), кислотный фиолетовый 5B 0,51 (0,65), кислотный синий V 0,24 (0,49), кислотный синий A 0,54 (0,68), яркий зеленый SF 0,04 (0,14), кислотный фиолетовый 6B 0,29 (0,34), бриллиантовый индоцианин 6B 0,76 (0,76), кислотный прочный фиолетовый ARR 0,91 (0,89). V. Holeyšovský

71729. Прямые и сернистые красители. Беренштехер (Substantive and sulphur dyestuffs. Berenstecher O.), Chem. Age India, 1958, **9**, № 1, 97—100 (англ.)

Популярный обзор. В. Уфимцев

71730. Изучение путей использования 1,4-нафтохинона (II). Хлорирование 1,4-диалкоксинафталина, 2-нитро-1,4-диалкоксинафталина и получение из них азоаминов для холодного крашения. Иноуэ, Накано, Куроки, Кониси (Inoue Akira, Nakano Kazuhide, Kuroki Nobuhiko, Konishi Kenzo); Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, **14**, № 10, 622—625 (японск.)

При хлорировании 1,4-диалкоксинафталина (I) газообразным хлором при т-ре ~ 50° в присутствии йода, наряду с р-цией хлорирования, происходит удаление алкила с образованием хлорпроизводных 1,4-нафтохинона (II); это было доказано идентичностью выделенных продуктов с 2,3-дихлор-1,4-нафтохиноном (III), полученным хлорированием II. Однако, при хлорировании I рассчитанным кол-вом SO_2Cl_2 можно получить как монохлор-, так и дихлорпроизводные I. В полученном таким путем 2,3-дихлор-1,4-диметоксинафталине (IV) присутствие хлора в 2,3-положении было доказано синтезом IV из III путем восстановления в соответствующий гидрохинон и дальнейшим диазометанированием. При попытках нитрования дихлорпроизводных I смесью конц. H_2SO_4 и HNO_3 происходит р-ция окисления и удаления алкила с колич. образованием III. Монохлорпроизводные I были получены с высоким выходом из 2-нитро-1,4-диалкоксинафталина действием SO_2Cl_2. Полученные монохлорнитропроизводные были восстановлены в соответствующие амины; при этом было показано, что 2-амино-3-хлор-1,4-диметоксинафталин (V) р-цией Зандмейера превращается в IV. Диазотированием аминопроизводных I и сочетанием с нафтолом AS, нафтолом AS—BG и 1,4-диалкокси-2-нафтиламидами 2-окси-3-нафтойной к-ты получали на ткани красители темно-красных и фиолетово-красных оттенков. В р-р 9,4 *г* 1,4-диметоксинафталина (VI) в 50 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 0,2 *г* J_2 и пропускают при перемешивании ток сухого хлора (~30 мин.), реакционный р-р охлаждают, выделившиеся кристаллы промывают водой, получают 7 *г* III, выход 61,6%, т. пл. 193—194°. К р-ру 9,4 *г* VI в 90 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 7,5 *г* SO_2Cl_2 при перемешивании и охлаждении, продолжают р-цию в течение ~ 3 час., оставляют на ночь при т-ре ~ 20°, затем промывают р-ром Na_2CO_3, сушат и выделяют р-р 10 *г* неочищ. 2-хлор-1,4-диметоксинафталина, выход 90,1%, после перекристаллизации получают 8,5 *г*, выход 76,5%, т. пл. 81—82°. В аналогичных условиях взаимодействием 9,4 *г* VI в 90 *мл* $CHCl_3$ с 15 *г* SO_2Cl_2 получают 11,7 *г* неочищ. IV, выход 91,2%, кристаллизуют из метанола, получают 10 *г* IV, выход 77,9%, т. пл. 107—108°. При р-ции 8,6 *г* 1,4-диэтоксинафталина в 80 *мл* $CHCl_3$ с 11,9 *г* SO_2Cl_2 получают 9,4 *г* 2,3-дихлор-1,4-диэтоксинафталина (VII), выход перекристаллизованного продукта 82,5%, т. пл. 103—104°. Растворяют 5,1 *г* IV в 30 *мл* конц. H_2SO_4, прибавляют 1,6 *г* HNO_3 ($d = 1,5$) при перемешивании и охлаждении; через 1 час выливают на лед, осадок кристаллизуют последовательно из бензола и лед. CH_3COOH, получают 4,4 *г* III, выход 88,3%, т. пл. 193—194°. При действии 0,8 *г* HNO_3 на р-р 2,9 *г* VII в 30 *мл* конц. H_2SO_4 получают 1,8 *г* очищ. III, выход 79,3%. 11,7 *г* 2-нитро-1,4-диметоксинафталина в 50 *мл* $CHCl_3$ хлорируют добавлением 7,4 *г* SO_2Cl_2, получают 10,7 *г* 2-нитро-3-хлор-1,4-диметоксинафталина (VIII), выход 80%, т. пл. 121—122° (из метанола). 13,1 *г* 2-нитро-1,4-диэтоксинафталина в 60 *мл* $CHCl_3$ хлорируют действием 7 *г* SO_2Cl_2, получают 11,9 *г* 2-нитро-3-хлор-1,4-диэтоксинафталина (IX), выход 80,4%, т. пл. 97—98°. К смеси 6,7 *г* VIII, 6,8 *г* железного порошка, 120 *мл* CH_3OH и 30 *мл* H_2O прибавляют 2 *мл* конц. HCl, нагревают при перемешивании ~ 8 час., затем добавляют насыщ. р-р NaOH в CH_3OH до щел. р-ции, горячий р-р фильтруют, осадок промывают горячим CH_3OH; к маточному р-ру прибавляют воду, получают 4,2 *г* V, выход 70,1%, т. пл. 101—102° (из метанола). Восстанавливают в аналогичных условиях 7,4 *г* IX, получают 4,4 *г* 2-амино-3-хлор-1,4-диэтоксинафталина, выход очищ. продукта 66,3%, т. пл. 73—74°. 2,4 *г* V растворяют в 30 *мл* конц. HCl и диазотируют прибавлением р-ра 0,7 *г* $NaNO_2$ при 0°; жидкость фильтруют и добавляют к р-ру CuCl в конц. HCl (CuCl приготовляли из 3,5 *г* $CuSO_4 5H_2O$, 0,9 *г* NaCl, 0,74 *г* $NaHSO_3$, 0,5 *г* NaOH и 8 *мл* H_2O), медленно нагревают до 50°, отфильтровывают осадок и промывают метанолом, получают 1,5 *г* IV, после трех перекристаллизаций — 0,5 *г*, выход 19,2%, т. пл. 106—107°. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 12228.

В. Каратаев

71731. Исследование ацилиндазолонов в качестве цветных компонент. Еннен (Een onderzoek over Acyl-indazolonen als kleurstofvormers, probleemstelling. Jennen J. J.), Meded. Vlaamse chem. verenig, 1956, **18**, № 3, 41—42 (гол.)

Краткий обзор образования красителей с помощью индазолонов и ацилиндазолонов в качестве цветных фотографич. компонент, а также методов синтеза указанных в-в. Библ. 6 назв. В. Уфимцев

71732. Титрование трифенилметановых красителей в присутствии ксилолсульфоната натрия. Матрка, Сагнер (Titrace trifenylmethanových barviv síranem vanadnatým za přítomnosti xylensulfonanu sodného. Matrka Miroslav, Ságner Zdeněk), Chem. průmysl, 1958, **8**, № 1, 22—24 (чешск.; рез. русск., англ.)

Применение VSO_4 в качестве реактива и замена спирта в указанном способе на *м*-ксилолсульфонат натрия ведет к упрощению и усовершенствованию методики определения; способ дает достаточно точные и надежные результаты. А. Вавилова

71733 П. Азокрасители, способ их получения и применения (Colorants azoïques, leur procédé préparation et leurs applications) [Sandoz S. A.]. Франц. пат. 1113026, 22.03.56

Азокрасители общей ф-лы (I) (R — H, метил или этил; X — H, галоид, карбоксил или низший алкил или алкилсульфонил; Y — H, галоид или низший алкил;

Z — H или низший алкил) получают сочетанием соответствующих диазотированных аминодифенилсульфонсульфокислот с 2-аминонафталинсульфокислотами. I пригодны для крашения из кислой ванны волокон шерсти (ШВ), шелка и N-содержащих синтетич. волокон (напр., полиамидных) в ровные и яркие оттенки от красно-оранжевого до синевато-красного цвета, обладающие очень хорошей светопрочностью и легкой вытравляемостью. К слабощел. р-ру 40,5 ч. 2-амино-4-метилсульфонил-4'-метилдифенилсульфон-3'-сульфокислоты (II) и NaOH в 400 ч. холодной воды прибавляют при размешивании 7,5 ч. $NaNO_2$, выливают в смесь 35 ч. конц. HCl, 100 ч. воды и 200 ч. льда и размешивают 2 часа при 5—10°, избыток HNO_2 разрушают прибавлением мочевины или NH_2SO_3H. К диазораствору прибавляют р-р 24 ч. 2-нафтиламин-6-сульфокислоты (III) и 45 ч. кристаллич. Na-ацетата в 200 ч. воды (35—40°), сочетание проходит в течение 1 часа при 20—25°, после чего высаливают NaCl краситель, окрашивающий ШВ в синевато-красный цвет; приведен пример крашения ШВ этим красителем. Приведены аналогичные красители (указан состав красителя и цвет окраски ШВ): 2-амино-4,4'-дихлордифенилсульфон-3'-сульфокислота → 2-метиламинонафталин-6-сульфокислота, красный; II → 2-метиламинонафталин-7-сульфокислота, синевато-красный; II → 2-нафтиламин-5-сульфокислота, оранжево-красный; 2-аминодифенилсульфон-3'-сульфокислота → 2-этиламинонафталин-6-сульфокислота, красный; 2-амино-4-карбокси-4'-метилдифенилсульфон-3'-сульфокислота → III, оранжево-красный; 2-амино-4,4'-диметилдифенилсульфон-3'-сульфокислота → 2-метиламинонафталин-5-сульфокислота, синевато-красный; 2-амино-4',6'-диметилдифенилсульфон-3'-сульфокислота → 2-этиламинонафталин-7-сульфокислота, синевато-красный. В. Уфимцев

71734 П. **8-оксихинолиновые дисазокрасители.** **Лихти, Менци, Эстерлейн** (8-hydroxyquinoline disazo-dyestuffs. Liechti Hans, Menzi Karl, Oesterlein Fritz) [Ciba Ltd]. Пат. США 2743266, 24.04.56

Дисазокрасители общей ф-лы (I) (R — бензольный остаток, содержащий окситруппу в орто-положении к азогруппе и группу амида карбоновой к-ты) получают сочетанием диазотированного амида *о*-аминофенолкарбоновой к-ты с 2-(4'-аминобензоиламино)-5-нафтол-7-сульфокислотой (II), диазотированием полученного аминоазокрасителя и последующим сочетанием с 8-оксихинолином (III). I окрашивают целлюлозные волокна с последующей обработкой Cu-отдающими реагентами с получением окрасок, обладающих очень хорошими прочностями к свету и мокрым обработкам. 22,8 ч. фениламида IV (IV — 2-аминофенол-4-карбоновая к-та) при 0° диазотируют 6,9 ч. $NaNO_2$ и 27 ч. 30%-ной HCl и сочетают в содовой среде с 35,8 ч. II. Аминомоноазокраситель высаливают NaCl, отфильтровывают, а затем размешивают в 400 ч. воды с прибавлением 7 ч. $NaNO_2$ и охлаждают до 5°, смешивают с 30 ч. 30%-ной HCl и перемешивают ~2 часа, смешивают с р-ром 14,5 ч. III и 12 ч. 30%-ной HCl в 50 ч. воды, прибавляют 50 ч. 30%-ного р-ра NaOH, размешивают несколько часов, нагревают до 65°, прибавляют 100 ч. NaCl и выделяют хорошо фильтрующийся краситель, окрашивающий волокна природной и регенерированной целлюлозы с одновременной (ОО) или последующей обработкой (ПО) Cu-отдающими агентами в красный цвет. Вместо фениламида IV, можно применять 2'-хлорфениламид-IV, нафтил-2'-амид-IV или β-оксиэтиламид IV. Приведены примеры получения красителей амид IV → II → III (ОО или ПО — желтовато-красный) и N-метил-N-фениламид IV → II → III (ОО или ПО — красный) и крашения хлопковых волокон красителем фениламид IV → II → III, а также получения красителя фениламид IV → II → III сульфированием 51,6 ч. фениламида 2-нитрофенол-4-карбоновой к-ты 100 ч. 24%-ного олеума при 25°, восстановлением полученного продукта Fe-стружкой в присутствии CH_3COOH, диазотированием аминопродукта и последовательным сочетанием с II и III. В. Уфимцев

71735 П. **Диоксинитроариламиноантрахиноны, их получение и применение** (Nouvelles dihydroxy-nitro arylaminoanthraquinones, leur préparation et leur emploi) [Ciba (Soc. An.)]. Франц. пат. 1114701, 16.04.56

1,5-диокси-8-нитро-4-оксиалкилариламиноантрахиноны получают заменой одной нитрогруппы в 1,5-диокси-4,8-динитроантрахиноне (I) на оксиалкилфениламиногруппу р-цией I с оксиалкиланилинами, не содержащими групп, способствующих растворению в воде. В частности, патентуется применение в качестве оксиалкилов следующих групп: а) CH_2CH_2OH, б) общей ф-лы $CHOH—C_nH_{2n+1}$, где $n = 1$ или 2, в) содержащих ≤ 3 атомов С и одну оксигруппу, г) у которых сумма атомов С и удвоенного числа оксигрупп ≥ 6, д) содержащих ≥ 4 атомов С и е) содержащих ≥ 2 оксигрупп. Получаемые красители пригодны для крашения в синий цвет различных материалов (напр., в качестве пигментов, для крашения синтетич. волокон) и, в особенности, ацетатного шелка (АШ), окраски обладают хорошей стойкостью к действию обесцвечивающих газов. 25 ч. I и 30 ч. *м*-аминобензилового спирта (II) нагревают 10 час. при 130—140° в 100 ч. диметилформамида, прибавляют 100 ч. CH_3OH и 100 ч. 30%-ной HCl и отфильтровывают при 20° краситель (III), окрашивающий АШ в синий цвет. 0,5 *г* III растворяют при 0° в 10 ч. 75%-ной H_2SO_4, выливают на смесь воды со льдом и отфильтровывают пасту III, которую смешивают с 1 ч. сухого сульфитноцеллюлозного щелока. Полученную пасту вносят в красильную ванну, содержащую 9 ч. мыла в 3000 ч. воды, при 40° вносят 100 ч. хорошо смоченного АШ, нагревают до 80° и красят в течение 1 часа при 80—85°. 10 ч. I и 40 ч. *п*-аминофенилэтилового спирта нагревают 3 часа при 110—140° и размешивают еще 1 час при 140°, прибавляют 100 ч. горячего спирта, отделяют нерастворимый осадок и, вылив фильтрат в разб. HCl, выделяют яркий синий краситель для АШ. 30 ч. I и 120 ч. II нагревают 4 часа при 110°, 2 часа при 140—150°, III осаждают 350 ч. CH_3OH и 120 ч. 36%-ной HCl, фильтруют и промывают немного 50%-ным CH_3OH.

В. Уфимцев

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

71736. **Новые лекарственные препараты.** **Подлевская** (Nowe leki. Podlewska Alicja), Farmac. polska, 1956, **12**, № 9, 245—246; № 10, 271—272; 1957, 13, № 2, 41—42 (польск.)

71737. **Проблемы фармации в Чехословакии.** **Вацек** (Současné problémy naší farmacie. Vacek Jan), Českosl. farmac., 1956, **5**, № 2, 65—73 (чешск.)

71738. **Органический заменитель поваренной соли.** **Скрамлик, Клоза** (Ein Kochsalzersatz auf orga-

nischer Grundlage. Skramlik Emil von, Klosa Josef), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 8, 268 (нем.)

Успешное лечение гипертонии, заболеваний сердца и почек связано с обедненным поваренной солью (ПС) питанием, которое вследствие отвращения больного к пресной пище нередко приводит к истощению. Основной предпосылкой при создании заменителя ПС является недопущение в сердечно-сосудистую систему ионов щел. и щел.-зем. металлов и Cl, поэтому сольزаменитель должна состоять из безвредного катиона и сжигаемого в CO_2 и H_2O аниона. Применявшиеся до сих пор заменители ПС не отвечают этим требованиям. Авторы нашли, что диаммониевые соли дикарбоновых к-т общей ф-лы $COOH(CH_2)_nCOOH$ ($n = 1$—8), названные ими «биозалями», отвечают требованиям терапии и практически полностью имитируют вкус ПС при посолке пищи и в приправах. Настоящее сообщение является предварительным, работа продолжается.

Н. Эвергетова

71739. Об антитуберкулезном препарате «Нео-гидразид-RA». Гэ Чжэнь-шэн, Цзян Вай-фын, Хуансюэ шицзе, 1955, № 12, 568, 569—572 (кит.)

71740. Контрастное вещество при рентгеноскопии. II. Синтез 3-ацетил-амино-2,4,6-трийодбензойной к-ты. Ху Бин-чэн, Бао Кэ (Hu Ping-cheng, Pao Ke), Ясюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1955, 3, № 3, 295—301 (кит.; рез. англ.)

Приведено подробное описание синтеза указанного контрастного в-ва видоизмененным методом Уолленфорда. Восстановление *м*-нитробензойной к-ты осуществляли, применяя для сравнения 5 различных восстанавливающих агентов; наиболее высокий выход достигнут с Sn + HCl. Для йодирования *м*-аминобензойной к-ты признан удовлетворительным метод Уолленфорда, но ацетилирование проводят на холоду и получают более чистый продукт, чем в упомянутом методе. Синтезированный продукт (Urokon) обладает низкой токсичностью. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 13269.

А. Вавилова

71741. Очистка сырого гесперидина. Хендриксон, Кестерсон (Crude hesperidin purification. Hendrickson R., Kesterson J. W.), Citrus Ind., 1956, 37, № 1, 7—10 (англ.)

Сырой гесперидин (I), полученный экстрагированием щелочью измельченной кожицы апельсинов, содержит 25—42% чистого I. Разработан метод очистки и получения в производственном масштабе препаратов, содержащих 99,5% чистого I. Сырой I в течение 30 мин. тщательно перемешивают с 0,2 н. спирт. р-ром NaOH (50% H_2O, 50% изопропилового сп.), из расчета получения р-ра, содержащего 2—2,4% I. Р-р фильтруют, подкисляют до pH 8,5; через $\geqslant 48$ час. отфильтровывают полученные кристаллы I и перекристаллизовывают из горячей воды (нагревание до кипения с 8—9 объемами воды). Для повышения выхода I, маточные р-ры подщелачивают, добавляют спирт и повторно используют их для следующего извлечения I. Исследовано влияние конц-ии спирта, pH среды и других факторов на выход I. Увеличение конц-ии спирта облегчает последующее фильтрование, но понижает растворимость I и уменьшает его выход. I наивысшей чистоты получают повторной перекристаллизацией из диметилформамида.

Т. Сабурова

71742. Разработка экономичного способа производства концентрата витамина А из жира печени рыб. VII. Этерификация концентрата витамина А. 2. Ацетилирование кетеном. Хигаси, Кинумаки (Higashi Hideo, Kinumaki Toyosuke), Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1956, 22, № 8, 500—503 (японск.; рез. англ.)

Ряд образцов концентратов витамина А (I) был подвергнут обработке кетеном (II) для получения ацетата I. Приведена схема и описание генератора II, в котором пары ацетона подвергают крекированию соприкосновением с накаленным электропроводом (приведены кривые зависимости силы тока от времени, необходимого для получения 0,1 моля II, и скорости ацетилирования от кол-ва пропущенного II). Образующийся вместе с CH_4 и CO II пропускают через р-р концентрата I в C_6H_6. При 20° II легко реагирует с образованием ацетата I в отсутствие катализаторов, причем на одну OH-группу I расходуется 1 моль II при незначительных потерях I вследствие разложения. Предложенный метод значительно проще и экономичнее ацетилирования I хлористым ацетилом в пиридине. Часть V см. РЖХим, 1957, 49261.

Н. Эвергетова

71743. Получение концентратов витамина С из плодов облепихи. Гульчинская, Пазола, Проминский, Сверчинский (Otrzymywanie koncentratów witaminy C z owoców rokitnika. Gulczyńska Jadwiga, Pazoła Zdzisław, Promiński Władisław, Świerczyński Antoni), Prace inst. i lab. badawcz. przem. roln. i spożywcz., 1956, 6, № 3, 40—54 (польск.; рез. русск., англ.)

В лаборатории получены концентраты витамина С в виде густого сусла с содержанием 1820 *мг* % аскорбиновой к-ты (I) и концентрата с сахаром, содержащего 289,9 мг% I. Высушивание сусла распылением не дало удовлетворительных результатов. Потери I в процессе сгущения сусла до содержания 50% сухого в-ва $\leqslant 10\%$. При хранении концентратов в холодильнике потери I в концентратах, содержащих сахар, через 6 месяцев составляют 29,8%, в не содержащих сахара 17,5% через 4 месяца хранения. Концентраты представляют собой густую, темно-коричневую, сильно кислую на вкус жидкость с приятным запахом. Предложено произ-во концентрата витамина С из облепихи (без сахара), содержащего 70—75% сухих в-в, в качестве заменителя лимонного сока, и смешанных концентратов из плодов шиповника, черной смородины и облепихи, причем кол-во последней не должно превышать 10—15%.

Ю. Вендельштейн

71744. Устойчивость каротиновых концентратов, приготовленных из *Alfalfa*. Шэнь Чжи-пин, Лю Лин-фэн (Shen Chin-ping, Liu Ling-fen), Инъян сюэбао, Acta nutrimenta sinica, 1956, 1, № 2, 175—176 (кит.)

71745. Фракционирование частично гидролизованного декстрана. Зиф, Браннер, Мецендорф (Fractionation of partially hydrolyzed dextran. Zief Morris, Brunner George, Metzendorf Joseph), Industr. and Engng. Chem., 1956, 48, № 1, 119—121 (англ.)

Разделение частично гидролизованного декстрана на фракции с различным мол. весом, пригодные для клинич. целей, для приготовления из них гидро- и сульфодекстранов, осуществляли упрощенным способом при помощи р-рителей. Отбор и определение отдельных фракций проводился по их уд. весу. Удачное применение метода в промышленном масштабе позволяет рассчитывать на его успешное применение для фракционирования и других полимеров декстрана. Описана методика гидролиза и фракционирования, а результаты эксперим. исследований показаны в таблицах и графиках.

Н. Баканов

71746. О применении кукурузных замочных вод в производстве антибиотиков. Гречану (Cornsteepul, materie primă indigenă pentru producţia de antibiotice. Greceanu I.), Farmacia (Romîn), 1956, 4, № 2, 117—124 (рум.)

71747. Таблетки пенициллина-калия с активностью 50 000 единиц. Пясковский, Македонская

(Penicylina potasowa w tabletkach do ssania o mocy 50000 j.m. Piaskowski St., Makedońska R.), Farmac. polska, 1956, **12**, № 12, 319—320 (польск.)

71748. **Очистка стрептомицина и синтетические ионообменные смолы. Вэй Цзин-синь,** Хуасюэ шицзе, 1956, № 5, 235—238 (кит.)

Обзор. Библ. 25 назв. А. В.

71749. **Красители для жидких фармацевтических препаратов. Сунье, Саласар** (Elección de colorantes como correctivos de formas farmacéuticas liquidas. Sune Jose Maria, Salazar Ramon), Farmac. nueva, 1957, **22**, № 245, 257—266 (испан.)

Для окраски фармацевтич. р-ров испытаны 13 красителей, из которых отобраны для применения: желтый А-3 (Na-соль хинофталондисульфокислоты), красный А-3 (Na-соль моноазокрасителя 1-нафтиламин-4-сульфокислота → 2-нафтол-3,6-дисульфокислота) и синий А-1 (N,N′-дигидро-1,2,1′,2′-антрахиноназин). Смеси этих 3 красителей дают полную гамму окрасок р-ров от лимонно-желтого до фиолетового, синего и зеленого цветов. В. Уфимцев

71750. **Лизол. Богман** (Lysol. Boogman Ir. J.), Oliën, vetten en zeep., 1956, **40**, № 14, 209—210 (гол.)

Рассмотрены свойства лизола в качестве дезинфицирующего средства. Его преимуществами являются: низкая стоимость, высокая растворимость в мыльных р-рах и сравнительно высокое дезинфицирующее действие. Приведены данные о растворимости изомерных крезолов при 27,5° в 15%-ных р-рах мыл (указаны Na-соли алифатич. к-т и растворимость *о*-, *м*- и *п*-крезолов в *мл*/100 *мл* 15%-ного р-ра Na-соли к-ты): Na-валерианат, 40, 0,5, 31; Na-стеарат, 71,4, —, 77,1; Na-олеат, 74, —, 49. В. Уфимцев

71751. **К вопросу приготовления сухого препарата из водяного перца. Гелбахиани П., Сартания Н., Долаберидзе Т.,** Тр. Тбилисск. мед. ин-т, 1957, 11, 101—104 (груз.; рез. русск.)

Данными исследований установлено, что из водяного перца можно изготовить рациональный сухой препарат в виде таблеток, взамен жидкого, при этом в качестве р-рителя может быть использована вода вместо спирта. А. Вавилова

71752. **Об определении содержания йода в йод-таннинових растворах. Чаплик** (Valoración del yodo en el jarabe yodotánico. Chaplick Adolfo), An. Direcc. nac. quím., 1955, **8**, № 15, 23—24 (исп.)

Обзор. Библ. 14 назв. А. Вавилова

71753. **Реконденсированный трихлорэтилен. Фостер, Тодд** (Trichlorethylene recondensed. Foster Patrick A., Todd Ursula M.), Brit. J. Anaesthesia, 1956, 28, № 11, 507—511 (англ.)

Предложено изменение в аппарате Бойля (для анестезии): перемещением испарителя эфира на первое место, а испарителя трихлорэтилена на второе (по ходу газа) предотвращается образование насыщ. пара трихлорэтилена. Ю. Вендельштейн

71754. **Качественное определение анальгина в лекарственных формах. Колчев** (За качественото определяне на анальгина в лекарствените форми. Колчев Л.), Фармация (Бълг.), 1957, **7**, № 2, 40—42 (болг.)

Определение состоит в следующем: 3—5 капель разб. H_2SO_4 (1 : 5) помещают на часовое стекло, осторожно нагревают и прибавляют 1 каплю р-ра фуксин-сернистой к-ты (реактив Шиффа) и 1 каплю испытуемого р-ра. Появление фиолетово-черного окрашивания показывает присутствие анальгина (открываемый минимум 250 γ). Р-ция протекает быстро, весьма характерна и специфична и может выполняться в условиях аптеки. А. Вавилова

71755. **Поведение барбитуратов при определении диэтил-*п*-нитрофенилтиофосфата методом Аверелла-Норриса. Паулус, Маллах** (Das Verfahren der Barbiturate beim Nachweis des Diaethyl-p-nitrophenyl-thiophosphates nach Averell und Norris. Paulus W., Mallach H. J.), Arzneimittel — Forsch., 1957, **7**, № 1, 72—74 (нем.; рез. англ.)

Большинство исследованных барбитуратов [веронал (I), люминал (II), проминал, эвипан (III), медомин, аллионал (IV), ноктал и инактин] в дозе 90—145 и 180—200 *мг* дают положительную цветную р-цию по Авереллу-Норрису; окрашивания не дают фанодорм и тиогенал. Спектрофотометрич. анализ цветного эффекта не позволяет с достоверностью отличать барбитураты от диэтил-*п*-нитрофенилтиофосфата (V). Перегонка с водяным паром также не является надежным методом отделения V от барбитуратов. Последние (особенно I—IV) обладают значительной летучестью с водяным паром в нейтр. условиях. В кислой и щел. среде летучесть барбитуратов с водяным паром очень мала, но все же достаточна для качеств. их открытия в дистилляте цветной р-цией по Цвиккеру. А. Травин

71756. **Растворимость смесей сульфамидов в растворах NaOH. Хольц, Гарсия-Онандия, Хольц** (La solubilidad de mezclas sulfonamidicas en soluciones de NaOH. Holz Elly, Garcia Onandia Alberto, Holz Siegbert), Acta cient. venezolana, 1955, **6**, № 2, 68—73 (исп.)

71757. **Изучение влияния липоидов на количество перекисей, образующихся в присутствии ZnO при облучении светом. Блубо, Гат** (A general study of the effects of lipids upon the quantity of peroxides produced by photosensitized zinc oxide. Blubaugh Frederick Claire, Guth Earl P.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 10, 696—699 (англ.)

Исследовано влияние липоидов на образование перекисей при облучении УФ-светом примочек, содержащих ZnO. Облучение проводили 30 мин. на расстоянии 35 *см* от кварцевой лампы. Изучено образование перекисей в самом масле, в смесях масла с $Ca(OH)_2$, масла с ZnO, масла, ZnO и $Ca(OH)_2$, а также в масле и указанных смесях в присутствии формиата Na (в качестве стабилизатора H_2O_2). Перекиси определялись йодометрически (в присутствии молибдата NH_4). В качестве липоидов исследованы чистейшее оливковое масло (девственное), смесь разных сортов последнего, миндальное, персиковое, касторовое, хлопковое, сезамовое, льняное масла, свиное сало, жир печени трески и петролатум, в которых определены йодное число (ИЧ), кислотное число (КЧ) и число омыления (ЧО). Состав примочки: 160 *г* ZnO, 500 *мл* масла и известковой воды до 1000 *мл*; 5 *г* пробы разбавляли 100 *мл* воды или 100 *мл* 0,2 *М* р-ра формиата Na. В случае облучения отдельных ингредиентов примочки применяли кол-ва их, соответствующие их содержанию в примочке. Результаты исследования (приведены 2 таблицы) показали отсутствие определенной зависимости кол-ва образующейся перекиси (варьирует в широких пределах для разных масел) от ИЧ, КЧ и ЧО данного масла. В присутствии льняного, хлопкового масел и свиного сала образуется относительно небольшое кол-во перекисей (90—175 γ) (в отсутствие формиата Na), в присутствии смесей оливкового масла вдвое больше, чем в присутствии чистого. В присутствии миндального масла образуется 384 γ H_2O_2, а сезамового 555 γ H_2O_2. Особенно большое кол-во H_2O_2 (691 γ) образуется в присутствии петролатума. Полученные данные позволяют выбрать нужное масло в зависимости от терапевтич. требований, предъявляемых к примочке.

Ю. Вендельштейн

71758. **Исследование смолы разных образцов индийской конопли. Замечания по поводу ее фармакопейного определения. Жирар, Ренье** (Recherche de

la résine dans divers échantillons de chanvre indien. Critique de sa définition légale. Girard R., Reynier M.), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1956, 95, № 4, 181—184 (франц.)

Показано, что смола, извлеченная петр. эфиром из обыкновенной конопли, культивируемой во Франции, дает те же цветные р-ции, что и смола индийской конопли. Это относится также к р-ции с р-ром *n*-диметиламинобензальдегида в H_2SO_4, предназначенной законом для идентификации индийской конопли. Ввиду того, что последняя р-ция дает к тому же непостоянные результаты, высказано мнение, что фармакопейное определение индийской конопли является неудовлетворительным и нуждается в пересмотре. А. Травин

71759. Разделение оксиметилантрахинонов ревеня электрофорезом на бумаге. Сьесто, Бартоли (Separazione elettroforetica su carta di ossimetilantrachinoni (OMA) del rabarbaro. Siesto A. J., Bartoli A.), Farmaco. Ed. prat., 1957, 12, № 11, 517—523 (итал.; рез. англ.)

Описан опыт разделения хризофанола (1,8-диокси-3-метилантрахинон), эмодина (1,6,8-триокси-3-метилантрахинон) и реина (1,8-диокси-3-карбоксиантрахинон) ревеня посредством горизонтального электрофореза на бумаге и непрерывного электрофореза. В качестве электролита использовались р-ры бората натрия 0,1 н. (pH 9,38) и 0,05 н. (pH 9,80), а также 0,1 н. р-р NaOH (pH 13,00), напряжение 150 *в*. В обоих случаях оксиметилантрахиноны двигались к катоду. Скорость передвижения уменьшалась в ряду реин — эмодин — хризофанол, завися от величины заряда ионов и степени диссоциации к-т при определенном pH И. Скурихин

71760. О контрольных методах испытаний галеновых препаратов по Чехословацкой фармакопее 2. Алекса, Гейлек, Садовская (Zkušenosti s kontrolními methodami galenických přípravků podle ČSL 2. Alexa Z., Hejlek J., Sadovská J.), Farmácia (Českosl.), 1956, 25, № 9, 279—281 (чешск.)

71761. Объемные методы анализа галеновых препаратов. Сельес, Сельес-Флорес (Algunas aplicaciones de las volumetrias anhidras a la farmacia galenica. Sellés E., Sellés Flores E.), Galenica acta, 1955, 8, № 4, 291—350 (исп.)

Обзор методов. Библ. 19 назв. А. В.

71762. О контроле качества лекарственных таблеток. Часть 2. Ямада, Катагири, Дайроккай хинсицу канри симподаиуму хобунсю, 6th Sympos. Quality Control, 1956, Tokyo, 1956, 162—166 (японск.)

71763. Серийная дозировка жидкостей в аптечной и лабораторной практике. Буковский (Seryjne dozowanie płynów w praktyce aptecznej i laboratoryjnej. Bukowski Stanisław), Farmac. polska, 1956, 12, № 10, 262—265 (польск.)

71764 Д. Исследование стабильности пенициллина и антибиотиков тетрациклинового ряда. Пиняжко И. Р. М. Автореф. дисс. канд. фармацевт. н., Моск. фармацевт. ин-т, Львов, 1958

71765 П. Способ получения основной нерастворимой кальциевой соли *n*-аминосалициловой кислоты. Хаяно Кёдзи, Сикадзуми Фумио, Ока Такадзи [Табэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 4231, 4232, 22.06.55

Пат. 4231. Основную нерастворимую Ca-соль (I) *n*-аминосалициловой к-ты (II) ф-лы $[H_2N-C_6H_4-(COO-)O-\frac{1}{2}Ca_2 \cdot 6H_2O$ получают р-цией Na-соли II в водн. р-ре с I минер. или органич. к-ты при $< 60°$. 211 ч. Na-соли II растворяют в 844 ч. дистил. воды, прибавляют р-р 40 ч. очищ. NaOH в 120 ч. дистил. воды и при перемешивании при 50° приливают р-р 147 ч. $CaCl_2$ в 147 ч. воды, по окончании р-ции охлаждают водой, осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме, получают 235 ч. I, выход 96%. Подкислением маточного фильтрата HCl (к-той) до pH 2—3 выделяют 6 ч. II.

Пат. 4232. I получают р-цией II или растворимой в воде Ca-соли II с водн. суспензией $Ca(OH)_2$. К 34 ч. II в ацетоне прибавляют суспензию 16,5 ч. $Ca(OH)_2$, оставляют 16 час. стоять и отфильтровывают, промывают водой и сушат 27 ч. I. К водн. р-ру 34,4 ч. растворимой в воде Ca-соли II (полученной из 30,6 ч. II обработкой 7,4 ч. $Ca(OH)_2$ в 500 ч. воды) прибавляют суспензию 7,4 ч. $Ca(OH)_2$ в 500 ч. воды и перемешивают 3 часа при 20° и выделяют осадок 25 ч. I. С. Петрова

71766 П. Способ получения 4-моноалкиламиносалициловых кислот и 4-моноалкилоксиалкиламиносалициловых кислот (Framgangsmåte til å framstille 4-monoalkylaminosalicylsyrer og 4-monoalkyloksyalkylaminosalicylsyrer) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Норв. пат. 85064, 28.02.55

Соединения общей ф-лы 2-OH, 4-$RNHC_6H_3COOH$, где R — алкил или алкилоксиалкил с 2—5 атомами C в углеводородном остатке, соединенном с атомом N, получают р-цией *м*-аминофенола, содержащего при атоме N соответствующую алкильную или алкилоксиалкильную группу, с CO_2 или в-вом, отщепляющим CO_2 (напр., карбонаты или бикарбонаты щел. металлов) под давлением при нормальной или повышенной т-ре в присутствии воды или другого инертного р-рителя. Вместо замещ. при атоме N аминофенолов можно применять соответствующие феноляты щел. металлов. 45 *г* N-(*н*-бутил)-*м*-аминофенола (I) прибавляют к р-ру 16 *г* KOH в 200 *мл* воды, добавляют 50 *г* $KHCO_3$, смесь нагревают в медном автоклаве с мешалкой несколько часов при 120—130° и давлении CO_2 30 *ати*. К продукту р-ции прибавляют воду и экстрагируют этилацетатом для удаления непрореагировавшего I, водн. р-р фильтруют, подкисляют до pH 4 и отфильтровывают 4-*н*-бутил-аминосалициловую к-ту, которую перекристаллизовывают из C_6H_6 и высушивают, т. пл. 134° (разл.). Аналогично получают 4-изопропиламиносалициловую к-ту, т. пл. 120° (разл., из этилацетата). Описано получение 4-β-метоксиэтиламиносалициловой к-ты (т. пл. 143°) из N-β-метоксиэтил-*м*-аминофенола. Получаемые продукты обладают туберкулостатич. действием, кроме того, они могут применяться в качестве промежуточных в-в для получения препаратов анестетич. и анальгетич. действием. Б. Фабричный

71767 П. Способ получения β-диметиламиноэтилового эфира 5-аминосалициловой кислоты. Фудзии Т. [Табэ Сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 6115, 31.08.55

β-диметиламиноэтиловый эфир 5-аминосалициловой к-ты (I) получают конденсацией 5-фенилазосалициловой к-ты (II) с β-диметиламиноэтилхлоридом (III) и последующим восстановлением полученного β-диметиламиноэтилового эфира II (IV) до I. 15 вес. ч. II 11,6 вес. ч. хлоргидрата III и 11,6 вес. ч. безводн. соды при перемешивании кипятят 10 час. в 90 объемн. ч. изопропилового спирта (V), по охлаждении отфильтровывают нерастворимый остаток, из фильтрата отгоняют V, остаток извлекают 10%-ной HCl, р-р подщелачивают содой до щел. р-ции и извлекают C_6H_6, экстракт сушат, упаривают, разбавляют эфиром и пропусканием сухого HCl-газа выделяют 13,4 вес. ч. хлоргидрата IV, иглы, т. пл. 190—192° (из сп.). 10 вес. ч. хлоргидрата IV в 70 объемн. ч. CH_3OH восстанавливают в присутствии 0,2 вес. ч. 20%-ного Pd/C до прекращения поглощения H_2, удаляют катализатор и CH_3OH, из остатка водяным паром отгоняют анилин, остаток нейтрализуют поташем, извлекают эфиром, экстракт сушат и прибавлением спирт. HCl выделяют 6,8 вес. ч. хлоргидрата I, иглы, т. пл. 153—155° (из сп.). С. Петрова

71768 П. Эфиры N-замещенных аминоспиртов и оксиаминобензойных кислот (N-substituted amino-alcohol esters of hydroxyaminobenzoic acids) [Rheinpreussen A.-G. Fuer Bergbau und Chemie]. Англ. пат. 722795, 2.02.55

Эфиры оксиаминобензойных к-т (**I** — к-та), исключая диметиламино-, диэтиламино-, дипропиламино- и пиперидиноэтиловые эфиры 2-окси-4-аминобензойной к-ты, получают: а) этерификацией **I** аминоспиртом в присутствии конц. неорганич. или арилсульфокислот в кол-ве достаточном для предотвращения разложения I; б) вместо аминоспиртов применяют галоидированный спирт и полученные галоидсодержащие эфиры обрабатывают первичными или вторичными аминами; в) р-цией соли I с галоидированным амином; г) переэтерификацией алкиловых эфиров оксиаминобензойных к-т N-замещенными аминоспиртами. В аминоспиртах остаток спирта имеет общую ф-лу RNR′R″, где R — насыщ. алифатич. углеводородный радикал, содержащий ⩽ 6 атомов C, один из R′ и R″ — H, а другой — алкил, арил, аралкил или алкарил, содержащие ⩽ 8 атомов C, либо NR′R″ — азотсодержащий гетероцикл. В частности, 2-окси-3-аминобензойную к-ту этерифицируют либо β-диэтиламиноэтанолом в присутствии конц. H_2SO_4, либо этиленхлоргидрином и образовавшийся β-хлорэтиловый эфир нагревают с диэтиламином в бензоле под давлением; 2-окси-5-аминобензойная к-та реагирует с 1-хлор-2-диэтиламиноэтаном в присутствии Na и изопропанола. В. Шведов

71769 П. Анестетики (Anaesthetic substance) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie, formely Steinkohlenbergwerk Rheinpreussen]. Англ. пат. 722885, 2.02.55

β-Диметиламиноэтиловый эфир 2-окси-4-аминобензойной к-ты (и его соли с неорганич. к-тами) получают этерификацией 2-окси-4-аминобензойной к-ты (**I**) β-диэтиламиноэтанолом (**II**) в присутствии конц. неорганич. к-ты или арилсульфоновой к-ты в кол-ве, достаточном для предотвращения заметного выделения CO_2 вызванного разложением замещ. бензойной к-ты, или любым из способов этерификации, описанным в англ. пат. 722795 (см. предыдущий реф.). Примеры: а) I этерифицируют с помощью **II** в присутствии достаточного кол-ва конц. H_2SO_4; б) **I** этерифицируют аналогичным образом этиленхлоргидрином и образовавшийся β-хлоротиловый эфир вводят в р-цию с диэтиламином в C_6H_6; в) безводн. Na-соль **I** нагревают с 1-хлор-2-диэтиламиноэтаном в изопропиловом спирте; г) метиловый эфир I нагревают с **II**. Ю. В.

71770 П. Способ получения средств для местной анестезии. Таката Тоёдзе. Японск. пат. 721, 6.02.56

Диэтиламиноацетоариламиды (**I**) общей ф-лы $(C_2H_5)_2N—CH_2CO—HN—R$ (R — арил) получают р-цией $NH(C_2H_5)_2$ с эфирами галоидуксусных к-т и последующей конденсацией полученного $(C_2H_5)_2N—CH_2COOH$ с галоидпроизводными анилина, нафтиламинами, гидрированными нафтиламинами или галоидпроизводными нафтиламинов. 20 *г* $ClCOOC_2H_5$ растворяют в 60 *мл* эфира, приливают при ~20° 25 *г* $NH(C_2H_5)_2$, оставляют 16 час. стоять, встряхивают с разб. водн. р-ром NaOH, эфирный слой отделяют, сушат Na_2SO_4 и перегонкой выделяют ~ 13 *г* $(C_2H_5)_2NCOOC_2H_5$ (**II**), т. кип. 177°. Смесь 10 *г* **II** и 11 *г* *n*-броманилина нагревают 4 часа при 120°, охлаждают, продукт извлекают разб. HCl, экстракт подщелачивают NaOH, извлекают эфиром, сушат Na_2SO_4 и пропусканием сухого HCl-газа осаждают и кристаллизуют из смеси спирта с эфиром 14 *г* хлоргидрата 1-диэтиламиноацетиламино-4-бромбензола, иглы, т. пл. 188°; основание, т. пл. 63°. 10 *г* **II** и 19 *г* 2,4-дибром-1-нафтиламина нагревают 4 часа при 120°, по охлаждении подкисляют разб. HCl и отфильтровывают нерастворимые примеси, фильтрат подщелачивают NaOH и извлекают эфиром, экстракт сушат Na_2SO_4, отгоняют эфир и кристаллизацией из петр. эфира выделяют ~ 20 *г* 1-диэтиламиноацетиламино-2,4-дибромнафталина, иглы, т. пл. 111°; пикрат, желтые иглы, т. пл. 218° (разл., из CH_3OH). 10 *г* **II** и 11 *г* хлоргидрата α-нафтиламина нагревают 5 час. при 150°, охлаждают, извлекают разб. HCl, экстракт подщелачивают NaOH и извлекают эфиром, экстракт сушат Na_2SO_4, пропускают сухой HCl-газ и кристаллизуют из смеси спирта с петр. эфиром 12 *г* хлоргидрата 1-диэтиламиноацетиламинонафталина, иглы, т. пл. 162°; основание, масло. Аналогично получают следующие **I** (указаны арил и т-ры плавления основания и хлоргидрата в °C): *n*-ClC_6H_4, 45, 173; 2,6-$Cl_2C_6H_3$, 47, 177,5; 2,6-$Br_2C_6H_3$, 81, 206; 2,4,6-$Cl_3C_6H_2$, 57, 219; 2,4,6-$Br_3C_6H_2$, 64, 210; 2,4-$Br(CH_3)C_6H_3$, масло, 147; 2,4-$CH_3(Br)C_6H_3$, сироп, 139; 2,4,6-$Br_2(CH_3)C_6H_2$, сироп, 188; 2,6,4-$Br_2(CH_3)$-C_6H_2, сироп, 189; нафтил-2, масло, 224; 5,6,7,8-тетрагидронафтил-1, 76, 163. С. Петрова

71771 П. Способ получения производных лауроиламинобензола. Тоёсима Сигэси, Симидзу Масанао, Ониси Кумио. [Дайниппон сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 77, 10.01.56

Производные лауроиламинобензола получают р-цией хлорангидрида лауриновой к-ты (**I**) с замещ. производными анилина в среде пиридина в качестве р-рителя, связывающего выделяющийся HCl. 13,8 ч. *o*-нитроанилина вносят 4 ч. безводн. пиридина (**II**), нагревают до 90—100° и при перемешивании приливают по каплям 19,6 ч. **I**, перемешивают 15 мин. при ~ 100°, по охлаждении вносят в смесь 4 ч. конц. HCl и 20 ч. воды, недолго перемешивают, отфильтровывают, промывают водой и спиртом и кристаллизуют из спирта 25 ч. *o*-нитролауроиланилина, т. пл. 54—55°. 3 ч. *n*-хлоранилина вносят в 3 ч. **II**, нагревают до 60—70°, приливают при перемешивании 5,15 ч. **I**, перемешивают 15 мин. при 70—80°, по охлаждении вносят в смесь 3 ч. конц. HCl и 15 ч. воды и аналогично выделяют 6 ч. *n*-хлорлауроиланилина, чешуйки, т. пл. 90—91° (из сп.). 4 ч. Na-соли *n*-аминосалициловой к-ты вносят в 8 ч. **II**, нагревают до 90—100°, приливают 5 ч. **I**, перемешивают 15 мин. при ~ 100°, фильтруют горячим, фильтрат охлаждают, выливают в смесь 8 ч. конц. HCl и 40 ч. воды, недолго перемешивают, фильтруют и промывают водой, осадок растворяют в разб. водн. NaOH, фильтруют от нерастворимой части, подкислением фильтрата выделяют и кристаллизуют из спирта 6,5 ч. *n*-лауроиламиносалициловой к-ты, т. пл. 181°. 4 ч. *n*-аминофенилуксусной к-ты вносят в 25 ч. **II**, нагревают до 90—100°, приливают 5,79 ч. **I**, перемешивают 15 мин. при ~100°, выливают в смесь 25 ч. конц. HCl и 125 ч. воды, фильтруют и промывают водой, растворяют в сильно разб. спирте, фильтруют от нерастворимой части и подкислением фильтрата разб. HCl выделяют 7 ч. *n*-лауроиламинофенилуксусной к-ты, пластинки, т. пл. 156—157° (из 70%-ного ацетона). Приведены данные о токсичности производных лауроиламинобензола при испытании на мышах. С. Петрова

71772 П. *Бис* - (дигалоидцианвинил) - терефталаты. Блэр (Bis(dihalocyanovinyl)-terephthalates. Blair Etcyl H.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2734070, 7.02.56

Патентуемые *бис*-(дигалоидцианвинил)-терефталаты общей ф-лы *n*-$(R)_2C=C(CN)OCOC_6H_4COOC(CN)=C(R)_2$, где R — Cl или Br, в частности *бис*-(2,2-дихлор-1-цианвинил)-терефталат (**I**), обладающие бактерицидными и фунгицидными свойствами (в частности, против *Staphylococcus aureus* и *Aspergillus terreus*) получают смешиванием пиридина (**II**) с *бис*-тригалоидцианэтил)-терефталатами при 10—90° в инертном р-рителе, напр CCl_4 или C_6H_6. 5 *г* **II** смешивают с 4,5 *г* *бис*-2,2,2-трихлор-1-цианэтил)-терефталата (т. пл. 163—165°), рас-

творенного в 100 *мл* C_6H_6, нагревают 5 мин. при 50°, разбавляют 100 *мл* C_6H_6, промывают водой, выпаривают р-ритель, кристаллич. остаток кристаллизуют из спирта и получают I, т. пл. 199—200°. Аналогично из II и *бис*-(2,2,2-трибром-1-цианэтил)-терефталата в C_6H_6 (16 час. при 20°) получают *бис*-(2,2-дибром-1-цианвинил)-терефталат. Исходные *бис*-(тригалоидцианэтил)-терефталаты получают смешиванием терефталоилдихлорида с хлоральциангидрином или бромальциангидрином, нагреванием до 100—210°, промыванием реакционной массы водой, разб. водн. р-ром щел. карбоната, фильтрованием, декантацией и выпариванием р-рителя. Ю. Вендельштейн

71773 П. Способ получения 3-аминоинданов. Рихтер, Шенк (Verfahren zur Herstellung von 3-Aminoindanen. Richter Helmer, Schenck Martin) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 946058, 26.07.56

3-аминоинданы общей ф-лы (I) (R — H или алкил; R′ — фенильный остаток; R″ — незамещ., моно- или дизамещ. аминогруппа или дизамещение происходит путем образования циклич. системы) получают превращением кетогруппы соответствующих 3-кетоинданов при обработке восстанавливающими, а затем аминирующими средствами в группу >CHR″. 3-кетоинданы при обработке восстанавливающими средствами можно превратить в соответствующие инданолы-3, их оксигруппу заместить галоидом и соответствующие 3-галоидинданы обработать NH_3 или аминами, или 3-кетоинданы при обработке NH_2OH превратить в оксимы, а последние каталитич. гидрированием восстановить до первичных 3-аминоинданов и, в случае надобности, алкилировать при атоме N. 10 *г* 1-фенилинданола-3 (т. пл. 92—94°) обрабатывают 6,7 *г* $SOCl_2$ в безводн. и не содержащем спирта $CHCl_3$ при 50°, отгоняют в вакууме при 50° $CHCl_3$, остаток растворяют в эфире, эфирный слой промывают (р-ром $NaHCO_3$, водой и насыщ. р-ром NaCl), сушат и удалением эфира выделяют 1-фенил-3-хлориндан (II), т. пл. 59—62° (из гексана); аналогично из 1-метил-1-фенилинданона-3, получают 1-метил-1-фенил-3-хлориндан (III). Смесь 22,5 *г* II и 25 *г* $NH(CH_3)_2$ оставляют стоять 24 часа в закрытом сосуде, $NH(CH_3)_2$ испаряют при 20°, остаток обрабатывают смесью воды и эфира, эфирный экстракт промывают водой, сушат поташем и приливанием эфирного р-ра HCl осаждают хлоргидрат 1-фенил-3-диметиламиноиндана · $0,5H_2O$ (т. пл. 159—164°, выход 56%). Аналогично из II и пиперидина получают хлоргидрат 1-фенил-3-пиперидиноиндана, выход 41%, т. пл. 246—248° (из бутилового спирта); из II и $NH(C_2H_5)_2$ — смесь *цис*- и *транс*-изомеров тартрата 1-фенил-3-диэтиламиноиндана, выход 56,6%, т. пл. 68—93°; из III и $NH(CH_3)_2$ — смесь *цис*- и *транс*-изомеров хлоргидрата 1-метил-1-фенил-3-диметиламиноиндана, выход 61%, т. пл. 228—231° (из бутилового сп. + эф.) и 180—186°; из III и $NH(C_2H_5)_2$ — хлоргидрат 1-метил-1-фенил-3-диэтиламиноиндана (IV), выход 24,8%; из 1-метил-1-фенил-3-броминдана (V) и $NH(C_2H_5)_2$ — IV, выход 76,5%, т. пл. 160—165° (из бутилового сп. + эф.); из III и пиперидина (48 час. при 20°, 4 часа при 50°) — хлоргидрат 1-метил-1-фенил-3-пиперидиноиндана · $0,5H_2O$, т. пл. 197—201° (из CH_3OH + эф.). Р-р 38,6 *г* 1-метил-1-фенилинданона-3 (VI) в 260 *мл* CH_3OH восстанавливают H_2 при 40° при нормальном давлении в присутствии скелетного Ni, получают 38 *г* смеси *цис*- и *транс*-изомеров 1-метил-1-фенилинданола-3 (VII), т. пл. 90—115°. Смесь 50 *г* VII, 100 *мл* $CHCl_3$ и 22 *г* PBr_3 выдерживают 90 мин. при 20° и 90 мин. при 50°, промывают несколько раз водой и р-ром $NaHCO_3$, отгонкой р-рителя выделяют 60 *г* V. Р-р 10 *г* VI в 30 *мл* пиридина смешивают с р-ром 3,8 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 12 *мл* разб. спирта, размешивают 48 час. при 20° и выливают в 150 *мл* воды, получают оксим VI, т. пл. 169—172° (из CH_3OH). 7,5 *г* оксима VI в 150 *мл* CH_3OH, содержащего 1,3 *г* HCl, гидрируют H_2 при нормальном давлении при 50° в присутствии Pd-черни в течение 3 час. (происходит присоединение 2 молей H_2) и выделяют хлоргидрат 1-метил-1-фенил-3-аминоиндана, т. пл. 275—278° (разл., из CH_3OH + эф.). I пригодны в качестве лекарственных средств; приведены результаты испытаний их спазмолитич. действия на морских свинках и токсичности на мышах. В. Уфимцев

71774 П. Способ получения диэтилкарбамилпиперазина и его N-алкил- или N-аралкилпроизводных. Фудзии Тэрукадзу, Ватанабэ Хиросу [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 6726, 20.10.54

Р-цией формилпиперазина (I) с хлорангидридом диэтилкарбаминовой к-ты (II) получают 1-диэтилкарбамил-4-формилпиперазин (III), дальнейшим гидролизом III получают диэтилкарбамилпиперазин (IV), алкилированием или аралкилированием IV получают его N-алкил- или N-аралкилпроизводные. К р-ру 11,4 ч. I в 25 ч. абс. спирта при перемешивании по каплям приливают 7,2 ч. II, нагревают 1 час на водяной бане, охлаждают, прибавлением эфира осаждают и отфильтровывают хлоргидрат I; из фильтрата отгонкой р-рителя и перегонкой выделяют 8,6 *г* III, т. кип. 190—194°/6 *мм*. К р-ру 5,7 ч. I в 20 ч. безводн. ацетона прибавляют 3,3 ч. поташа, по каплям приливают 7,2 ч. II, нагревают 3 часа на водяной бане, отфильтровывают побочные продукты, из фильтрата отгоняют ацетон, остаток растворяют в воде и подщелачивают NaOH, масляный слой извлекают эфиром и перегонкой выделяют 7,7 ч. III. 10 ч. III и 33,5 ч. 10%-ного водн. р-ра NaOH нагревают при 100°, прибавляют избыток конц. р-ра NaOH, масло извлекают эфиром и перегонкой экстракта выделяют 6,6 *г* IV, т. кип. 114—116°/2,5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 149—151°. К массе, полученной р-цией 5,7 ч. II в 20 ч. ацетона, 3,3 ч. поташа и 7,2 ч. III, после отгонки ацетона прибавляют 25 ч. 10%-ного р-ра NaOH, нагревают 2 часа при 100° и аналогично выделяют 6 ч. IV. К 9,3 ч. IV в 20 ч. абс. спирта прибавляют 3,7 ч. соды и 11 ч. метилового эфира V (V — *п*-толуолсульфокислота), нагревают 5 час. на водяной бане, спирт отгоняют, остаток растворяют в воде, подщелачивают конц. р-ром NaOH, извлекают эфиром и перегонкой выделяют 8,2 ч. 1-диэтилкарбамил-4-метилпиперазина, т. кип. 108—111°/3 *мм*. К 9,3 ч. IV в 20 ч. абс. спирта прибавляют 3,7 ч. соды и 12 ч. этилового эфира V, нагревают несколько часов на водяной бане и аналогично выделяют 8,6 ч. 1-диэтилкарбамил-4-этилпиперазина, т. кип. 108—110°/1 *мм*. К 9,3 ч. IV при ~ 80° по каплям приливают смесь 4,32 ч. масляного альдегида и 2,5 ч. 80%-ной HCOOH, нагревают 1 час при 110—120°, подщелачивают NaOH, масло извлекают C_6H_6 и перегонкой экстракта выделяют 8,4 ч. 1-диэтилкарбамил-4-бутилпиперазина, т. кип. 127—129°/1 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 197—198,5°. К р-ру 9,3 ч. IV в 25 ч. абс. спирта прибавляют 3,7 ч. соды и 8,3 ч. $C_6H_5CH_2Cl$, нагревают 3 часа на водяной бане, охлаждают, спирт отгоняют, остаток подщелачивают NaOH, выделившееся масло извлекают C_6H_6 и перегонкой экстракта выделяют 9,6 ч. 1-диэтилкарбамил-4-бензилпиперазина, т. кип. 174—175°/1 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 196—197°. С. Петрова

71775 П. Способ получения производных изоникотинилгидразинопиримидина. Мацукава Тайдзо, Бан Сёити [Такэда якухин коге кабусики кайся]. Японск. пат. 879, 11.02.56

Производные изоникотинилгидразинопиримидина

получают р-цией изоникотиновой к-ты (I) или ее функциональных производных с производными гидразинопиримидина или р-цией гидразида I с реакционными производными пиримидина. К 1,4 *г* I в 10 *мл* безводн. пиридина (II) при 0° приливают по каплям 1,5 *г* $SOCl_2$, затем р-р 1,4 *г* 2-гидразино-4-метилпиримидина (III) в 10 *мл* II, оставляют стоять 16 час. при 30°, отгоняют в вакууме II, к остатку прибавляют 5 *мл* воды, охлаждают до 0° и отфильтровывают 2-изоникотинилгидразино-4-метилпиримидин (IV), дополнительное кол-во IV выделяют насыщением фильтрата NaCl, получают 2,1 *г* IV, призмы, т. пл. 130—135° (из этилацетата); при удалении кристаллизационного р-рителя (нагревание в вакууме 8 час. при 60°) т-ра плавления поднимается до 195—196°. 2 ч. фенилового эфира I (т. пл. 68—70°; получен обработкой $SOCl_2$ смеси I и фенола), 1,3 ч. III и 2 ч. безводн. поташа постепенно нагревают до 100°, затем 10 мин. при 130°, разбавляют водой, осадок отфильтровывают и промывают водой, получают 1,2 ч. IV. К 1,2 *г* I в 10 *мл* II приливают 1,2 *г* $SOCl_2$, затем при 0° р-р 1,1 *г* 2-гидразинопиримидина (V) в 10 *г* II, оставляют стоять 24 часа при 20°, избыток II отгоняют в вакууме, остаток разбавляют 5 *мл* воды, при $< 0°$, подщелачивают р-ром NaOH и отфильтровывают 1 *г* 2-изоникотинилгидразинопиримидина (VI), призмы, т. пл. 215° (из CH_3OH). Смесь 2,6 *г* фенилового эфира I, 1,5 *г* V и 2 *г* безводн. Na-ацетата нагревают 20 мин. при 140—145°, по охлаждении разбавляют 20 *мл* воды, отфильтровывают и промывают водой и эфиром 2 *г* VI. Смесь 1 *г* гидразида I и 1,2 *г* 2-метилмеркапто-4-метил-6-оксипиримидина нагревают при перемешивании 30 мин. при 185—190°, охлаждают, отфильтровывают и промывают горячим или теплым спиртом, получают 1,4 *г* 2-изоникотинилгидразино-4-метил-6-оксипиримидина, коричнево-фиолетовые иглы, т. пл. $> 300°$ (разл., из 40%-ного сп.). С. Петрова

71776 П. **Способ получения 2-аминопиримидина. Цукамото Масаси, Судзуки Тэцуя, Такэбэ Сабуро** [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6433, 9.10.54

2-аминопиримидин (I) получают насыщением при $< 0°$ HCl-газом смеси соли гуанидина (II) с диацеталем малондиальдегида, ацеталем β-алкоксиакролеина или ацеталем пропаргилового альдегида и последующим нагреванием в автоклаве полученного водн. р-ра. Смесь 30 *г* тетраметоксипропана (III) и 30 *г* 75,5%-ного сульфата II в 50 *мл* 35%-ной HCl при —40° насыщают HCl-газом, размешивают 1 час и при перемешивании нагревают 4 часа в автоклаве при 30°. По окончании р-ции разбавляют водой, нейтрализуют 40%-ным водн. NaOH, отфильтровывают NaCl, в фильтрат при 20° вводят SO_2-газ с избытком 10% против теоретич. по отношению к I, после 16 час. стояния отфильтровывают и сушат сульфит I, суспендируют в 350 *мл* C_6H_6, разлагают пропусканием NH_3, отфильтровывают $(NH_4)_2SO_3$ и отгонкой C_6H_6 выделяют 15,2 *г* I, выход 87,4%. Смесь 30 *г* III и 19 *г* хлоргидрата II в 40 *мл* воды при —30° насыщают HCl-газом, размешивают ~1 час, нагревают 3 часа в автоклаве при 40° и аналогично выделяют 15,1 *г* I, выход 86,8%. Смесь 17,4 *г* диэтилацеталя-β-этоксиакролеина и 12 *г* хлоргидрата II в 35 *мл* 35%-ной HCl при размешивании при —20° насыщают HCl-газом и размешивают 1,5 часа, затем нагревают в автоклаве 5 час. при 40° и выделяют 8,05 *г* I, выход 84,6%. С. Петрова

71777 П. **Способ получения 2-аминопиримидина. Цукамото Масаси, Судзуки Тецуя, Хосэко Ап** [Мицубиси касэй коге кабусики кайся]. Японск. пат. 2435, 4.05.54

Р-р, содержащий хлоргидрат I (I — 2-аминопиримидин), получают конденсацией солей гуанидина (II) при пропускании HCl-газа с в-вами, способными образовывать I при этой р-ции. Полученный р-р нейтрализуют щелочью и вводят SO_2-газ или приливают р-р H_2SO_3, сульфита или бисульфита и выделяют сульфит I, который затем в органич. р-рителе разлагают NH_4OH или NH_3-газом и выделяют I. 60 *г* тетраметоксипропана (III) растворяют в 150 *мл* безводн. CH_3OH, прибавляют 45,5 *г* сульфата II и при 0°—5° при перемешивании насыщают HCl-газом, размешивают ~1 час. при 0°—5°, нагревают и размешивают 4 часа при 40°, охлаждают, нейтрализуют NH_3-газом, отфильтровывают осадок NH_4-солей, промывают CH_3OH, из маточного и промывного фильтрата отгоняют CH_3OH, остаток растворяют 8 час. в 115 *мл* воды, в водн. р-р при ~ 20° вводят ~ 35 *г* SO_2-газа, оставляют 16 час. стоять, отфильтровывают осадок сульфита I, промывают CH_3OH и сушат. Сульфит I суспендируют в 600 *мл* C_6H_6, при 20° при перемешивании вводят ~ 20 *л* NH_3-газа, смесь нагревают до 70°, фильтруют горячей и охлаждением до 8° выделяют 32 *г* I, выход 92%, иглы, т. пл. 127—128°. 17,4 *г* диэтилацеталя β-этоксиакролеина (IV) и 11,5 *г* хлоргидрата II в 500 *мл* безводн. C_2H_5OH при 0°—5° насыщают сухим HCl-газом, перемешивают 1,5 часа, нагревают 6 час. при 40° и аналогично выделяют 8,6 *г* I, выход 90,6%. Смешивают р-ры 12,8 *г* диэтилацеталя пропаргилового альдегида в 75 *мл* безводн. C_2H_5OH и 12 *г* хлоргидрата II в 500 *мл* безводн. C_2H_5OH, насыщают при 0°—5° сухим HCl-газом, перемешивают 1,5 часа при 0°—5°, нагревают 6 час. при 40° и выделяют 8,5 *г* I, выход 89,5%. 30 *г* III и 23 *г* сульфата II в 100 *мл* безводн. CH_3OH обрабатывают аналогично, разбавляют 350 *мл* воды, при $< 20°$ приливают насыщ. водн. р-р 60 *г* Na_2SO_3, после 16 час. стояния отфильтровывают сульфит I, промывают CH_3OH и сушат и аналогичной дальнейшей переработкой (в 350 *мл* C_6H_6) выделяют 14,1 *г* I, выход 81%. 30 *г* III и 19,2 *г* хлоргидрата II в 100 *мл* CH_3OH обрабатывают аналогично, по окончании р-ции испаряют CH_3OH, остаток нейтрализуют 50%-ным р-ром NaOH, отфильтровывают NaCl и промывают небольшим кол-вом CH_3OH, маточный и промывной фильтрат разбавляют 50 *мл* воды, вводят при 20° SO_2-газ, после 16 час. стояния отфильтровывают сульфит I и аналогичной дальнейшей переработкой в 350 *мл* C_6H_6 выделяют 15,6 *г* I, выход 89,8%. 30 *г* III и 19,2 *г* хлоргидрата II в 100 *мл* безводн. CH_3OH обрабатывают аналогично, отгоняют в вакууме CH_3OH, остаток растворяют в 200 *мл* воды, прибавляют при 20° насыщ. водн. р-р 35 *г* Na_2SO_3, после 16 час. стояния отфильтровывают сульфит I, промывают CH_3OH, сушат и аналогично в 350 *мл* C_6H_6 выделяют 15,9 *г* I, выход 88,5%. С. П.

71778 П. **Способ получения пирролидинов. Хейнзелман, Аспергрен** (Verfahren zur Herstellung von Pyrrolidinen. **Heinzelman Richard Voorhees, Aspergren Brooke Dennison**) [The Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 949888, 27.09.56

Пирролидины общей ф-лы I (R — H или низкомолекулярный алкил, содержащий 1—8 атомов C), а также и их соли получают гидрированием аминов общей ф-лы II (R — дано выше, R′ — H или бензил) или их соединений с к-тами, напр. хлоргидратов, водородом

HO, HO — C₆H₃ — CH(OH)CHR—N⟨ I   R′O, R′O — C₆H₃ — COCHR—N⟨ II

под давлением при 20—70° в среде р-рителя в присутствии катализатора, напр. Pd при 20—70°. Патентуемые соединения обладают бронхорасширяющим действием, могут применяться перорально и, в отличие от родственных им, содержащих катехиновое ядро соединений, напр. эпинефрина, незначительно повышают кровяное давление; устойчивы и не окисля-

ются O_2. Примеры. (а). К р-ру 21 *г* хлоргидрата III (III — N-[β-кето-β-(3,4-диоксифенил)-этил]-пирролидина в 50 *мл* воды прибавляют 1 *г* 10%-ного Pd — С и гидрируют ~ 12 час. (до поглощения 1 моля H_2 на 1 моль HCl-III) при 50° и давл. 3,5 *кГ/см²*, катализатор отделяют, воду отгоняют, остаток растворяют в горячем абс. спирте, обесцвечивают активированным углем, охлаждают и получают с выходом 65% хлоргидрат-IV (IV — N-[β-окси-β-(3,4-диоксифенил)-этил)-пирролидин), т. пл. 168—169°, растворим в воде, менее растворим в спирте, почти нерастворим в эфире этилацетата и C_6H_6. Для получения свободного IV 5 *г* хлоргидрата IV растворяют в 25 *мл* воды, нейтрализуют NH_4OH и экстрагируют 50 *мл* $CHCl_3$ (выход 75%). Нагреванием р-ра IV в C_6H_6 с CH_3J получают йодметилат IV. (б). К р-ру 23 *г* хлоргидрата V (V — N-[α-метил-β-кето-β-(3,4-дибензилоксифенил)-этил]-пирролидин) в 75 *мл* спирта прибавляют 2 *г* 10%-ного Pd — С и гидрируют 24 часа (до поглощения 3 молей H_2), фильтруют, удаляют р-ритель в вакууме, остаток перекристаллизовывают из спирта — эфира и получают хлоргидрат VI (VI — N-[α-метил-β-окси-β-(3,4-диоксифенил)-этил]-пирролидин, т. пл. 189—190° (выход 75%), который можно превратить в свободный VI, как это указано в (а); нагреванием р-ра VI в эфире с C_2H_5Cl получают хлорэтилат VI. Исходные в-ва получают: 1) хлоргидрат III — кипячением пирролидина с α-бром-3,4-диоксиацетофеноном в изопропаноле, обработкой р-ром HCl в изопропаноле и кристаллизацией сырого продукта из разбавленного спирта, т. пл. 244° (разл.); нейтрализацией водн. р-ра хлоргидрата III водн. NH_3 получают основание III; 2) хлоргидрат V — р-цией пирролидина с α-бром-3,4-дибензилоксипропиофеноном при 20°, отгонкой р-рителя, растворением остатка в этилацетате и обработкой спиртовым р-ром HCl; после перекристаллизации из спирта получают продукт с т. пл. 210—212°, который нейтрализацией NH_4OH можно превратить в свободный V. Ю. Вендельштейн

71779 П. Гидрированные соединения птеридина и способы их получения (Hydrogenated pteridine compounds and methods of producing same) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 733062, 6.07.55

Патентуются 5,6-дигидро- и 5,6,7,8-тетрагидропроизводные соединения общей ф-лы (I) (R — OH или COR — радикал амида алифатич. аминокислоты; R′ — OH или NH_2; R″ — формил) и их соли с щел. металлами или металлами II группы и способ их получения восстановлением 1 или 2 молями H_2 соединений ф-лы I или их солей с щел. металлами или металлами II группы, или обработкой

5,6-дигидро-I или 5,6,7,8-тетрагидро-I (R и R′ имеют вышеуказанное значение R″ — H) или их солей с щел. металлами или металлами II группы, формилирующим агентом в инертном р-рителе. Восстановление проводят в отсутствие или в присутствии катализаторов, напр. окиси Pt, Pd-C или скелетного Ni и в среде р-рителя, напр. воды, HCOOH, спирта, гликоля, CH_3COOH, или диметилформамида, при т-рах от —20° до 150°. Восстановление можно проводить также металлами и комбинациями их, напр. амальгамой Na, Zn, амальгамой Al, $NaBH_4$, Mg или амальгамой Mg; в качестве р-рителя обычно применяют воду или водн. р-ритель, содержащий спирт или C_6H_6, а в качестве формилирующего агента применяют HCOOH, эфиры и амиды ее и ортомуравьиной к-ты, напр., метил-, этил-, бутил-, бензил- и гликольформиаты, метил- и этилортоформиаты, формамид, формамидин и форманилид. В случае применения алкилформиата р-цию предпочтительно проводят в присутствии алкоксид[а] щел. металла, пиридина, триэтаноламина или друго[го] третичного амина. В примерах приведено получен[ие] 5,6,7,8-тетрагидро-II (II — 10-формилптероилглутамин[о]вая к-та) и ее Na-соли, 5,6-дигидро-II и ее Na- Mg-соли, Na-соль 4-амино-5,6,7,8-тетрагидро-II. Анал[о]гично получены гидрированные птеридины, амидн[ая] группировка которых является производной глута[]милглутамилглутаминовой, аспарагиновой к-т и сери[]на. Соединения формилптеридина ф-лы I (R‴ — фор[]мил) и их соли с щел. металлами или металлам[и] II группы получают нагреванием соответствующе[го] свободного амина с HCOOH и уксусным ангидридо[м]. 5,6-дигидро-I и 5,6,7,8-тетрагидро-I ф-лы I, где R″ — H получают восстановлением соответствующих птериди[]нов 1 или 2 молями H_2. Названы следующие соедине[]ния: 5,6-ди- и 5,6,7,8-тетрагидроптероилглутаминова[я] к-та, гидроптероилглутамилглутамилглутаминовая к-та и амиды 5,6-ди- и 5,6,7,8-тетрагидроптероиновой к-ты — производные аспарагиновой к-ты, аланина и серина. Ю. Вендельштейн

71780 П. Получение соединений гидрированного птеридина (Production of hydrogenated pteridine compounds) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 733774, 20.07.55

Патентуемые 5,6-дигидро- и 5,6,7,8-тетрагидропроизводные соединения общей ф-лы I (ф-лу I см. в предыдущем реферате), где R′ — OH, а R, COR и R″ имеют указанные в предыдущем реферате значения, (R″ — формил) и соли этих соединений, получают формилированием алкилформиминоэфиром 5,6-дигидро-I и 5,6,7,8-тетрагидро-I, незамещ. в положении 10, и их солей. Р-цию проводят при 0°—60°, напр. ниже 5° в безводн. среде, напр. в гликоле, смеси гликоля с CH_3COOH, или β-метоксиэтаноле. В качестве формилирующих агентов указаны этиловый и пропиловый формиминоэфиры. Полученные описанным способом к-ты нагревают (при 55—60°) при щел. pH в р-ре, содержащем едкую щелочь, причем образуется соль щел. металла 5,6-дигидро-I и 5,6,7,8-тетрагидро-I, в которых формильная группа находится в положении 5, но не в положении 10; если требуется свободный амин к-ты продукт подкисляют к-той. В примерах описано получение 5- и 10-формилптероилглутаминовых к-т и их Na-солей. Другими соединениями, применяемыми в указанном способе, являются 5,6-дигидро- и 5,6,7,8-тетрагидроптероилглутамилглутаминовые к-ты. Амиды аминокислот могут быть производными аспарагиновой к-ты, аланина или серина. Ю. Вендельштейн

71781 П. Тиосемикарбазоны алициклических моно[]кетонов с конденсированным в α,β-положениях бензольным кольцом. Гофман, Тагман (Thiosemicarbazones of alicyclic monoketones with a benzene nucleus condensed in α,β-position. Hoffmann Karl, Tagmann Eugen) [Ciba Pharmaceutical Products Inc.]. Пат. США 2741635, 10.04.56

Патентуемые тиосемикарбазоны общей ф-лы R=N—$NHCSNH_2$ (R — 1,2,3,4-тетрагидронафтил-(1); 6-окси-1,2,3,4-тетрагидронафтил-(1); инданил-(1); 3-фенилинданил-(1); 4-карбометокси-5-метил-6-метокси-1,2,3,4-тетрагидронафтил-(1); 5-метил-6-окси-1,2,3,4-тетрагидронафтил-(1); 4-фенил-1,2,3,4-тетрагидронафтил-(1) и 5-карбокси-7-метоксибензосуберил-(1)), обладающие дифференцированно подавляющим и повышающим эндокринные функции (особенно функции гипофиза) действием, получают р-цией тиосемикарбазида с алициклич. монокетонами с конденсированными в α,β-положениях бензольным кольцом. В частности патентуются тиосемикарбазоны: 1-оксо-I (I — 1,2,3,4-тетрагидронафталин). 1-оксо-6-окси-I, 1-оксоиндана и 1-оксо-3-фенилиндана. Примеры. а) 23,4 *г* 1-оксо-I, 14,6 тиосемикарбазида и 100 *мл* абс. спирта нагрева[ют]

...течение 6 час. при 125—130°, выделившийся продукт фильтруют и перекристаллизовывают из спирта, получают тиосемикарбазон 1-оксо-I, т. пл. 198—200°. Аналогично получают тиосемикарбазоны: 1-оксо-...-I, т. пл. 199—201° (этилацетат + лигроин), Na-соль, т. пл. 210°; 1-оксоиндана, т. пл. 175—176° (этилацетат + сп.); 1-оксо-3-фенилиндана, т. пл. 160—...° (сп.); 1-оксо-4-карбометокси-5-метил-6-метокси-I, т. пл. 211—213° (этилацетат + лигроин); 1-оксо-5-метил-...-I, т. пл. 208—212°; 1-оксо-4-фенил-I, т. пл. 225—...° (этилацетат + лигроин) и 1-оксо-5-карбокси-7-...оксибензосуберана, т. пл. 188—189° (CH_3COOH).

Ю. Вендельштейн

71782 П. **Способ получения 2-(*п*-аминобензолсульфамидо)-тиазола. Цукамото Масаки, Нонака Масаки, Кодатэ Масатоси** [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5627, 13.08.55

2-(*п*-Аминобензолсульфамидо)-тиазол (I) получают конденсацией α,β-дихлорэтилацетата (**II**), α,β-дихлорэтилового эфира или галоидацетальдегида с *п*-ацетиламинобензолсульфонилтиомочевиной (**III**) и последующим гидролизом полученного 2-(*п*-ацетиламинобензолсульфамидо)-тиазола (IV) обработкой конц. р-ром щелочи при нагревании. 100 *г* продукта, полученного конденсацией $ClCH_2CHO$ с **III**, растворяют в 300 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$, перемешивают 2 часа при ...°, нейтрализуют 20%-ной HCl, отфильтровывают **IV** и гидролизуют в течение 1 часа 240 *г* 30%-ного р-ра NaOH при 100°, охлаждают и через 16 час. отфильтровывают Na-соль **I**, которую растворяют в 3-кратном кол-ве воды, подкисляют 10%-ной HCl, для обесцвечивания обрабатывают активированным углем и нейтр-цией выделяют 77,2 *г* **I**, выход 90%. 100 *г* продукта, полученного конденсацией **II** с **III**, растворяют в течение 30 мин. при 70° в 500 *г* 3%-ного водн. р-ра NaOH, прибавляют 230 *г* 40%-ного р-ра NaOH и при перемешивании гидролизуют при 100° в течение 1 часа, аналогично выделяют 77,6 *г* **I**, выход 90,5%.

С. Петрова

71783 П. **Антиспазматические вещества** (Antispasmodics) [Abbott Labs.]. Англ. пат. 730213, 18.05.55

Патентуются (а) замещ. ω-аминоалкилфентиазины общей ф-лы (I) (R^4 — S или группа NR, где R — H,

$$\text{I: фентиазин, } N\text{—}CO\text{—}R^4\text{—}R^1\text{—}NR^2R^3$$

или метил, R^1 — алкилен, содержащий 2—4 атома С, R^2 и R^3 — низшие алкилы, каждый из которых содержит до 4 атомов С включительно или вместе с N образуют моноциклич., гетероциклич., содержащее N кольцо) и соли этих соединений с к-тами и с галоидметил- или этилчетвертичным аммонием; б) соли галоидметил- или этилчетвертичного аммония ω-аминоалкилфентиазин-10-карбоксилата ф-лы **I**, где R^4 — O, а R^1, R^2 и R^3 имеют прежнее значение. Соединения (а) получают р-цией галоидангидрида (напр., хлорангидрида или бромангидрида) фентиазин-10-карбоновой к-ты с R^2,R^3-аминоалкиламином или R^2,R^3-аминоалкилмеркаптаном, предпочтительно в инертном р-рителе, напр. C_6H_6, а соли с к-тами можно получать непосредственным подкислением реакционной смеси разб. HCl, HBr, H_3PO_4, H_2SO_4, фумаровой, малеиновой, винной, янтарной или лимонной к-той. Галоид метил- или этилчетвертичные аммониевые соли (а) и (б) получают обработкой замещ. ω-аминоалкилфентиазин-10-карбоксамида, -тиокарбоксилата или -карбоксилата в сухом р-рителе (напр., эф.) избытком галоидметила или этила и перекристаллизацией из спирта. В примерах описано получение метиодида и этобромида β-диэтиламиноэтилфентиазин-10-карбоксилата, N-(β-диэтиламиноэтил)-N-метилфентиазин-10-карбоксамида и хлоргидратов N-(β-диэтиламиноэтил)-фентиазин-10-карбоксамида, N-(β-диметиламиноэтил)-фентиазин-10-карбоксамида и β-диэтиламиноэтилфентиазин-10-тиокарбоксилата. Перечислены соединения, в которых оба R^2 и R^3 — бутилы или вместе с N амина образуют морфолин или пиперидин, а также соединения, в которых R^1 — бутилен.

Ю. Вендельштейн

71784 П. **Получение карбоциклических трициклических кетокислот. Фаррар, Раффелсон** (Preparation of carbocyclic tricyclic keto-acids. Farrar Martin W., Raffelson Harold) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2733265, 31.01.56

Карбоциклические трициклич. кетокислоты, содержащие ядро 1-(β-карбоксиэтил)-8а-метил-Δ^{10}-декагидрофенантренона-2 общей ф-лы (I) (R — H или CH_3; в по-

$$\text{I: } CH_3,\ R,\ CH_2CH_2COOH,\ =O$$

ложении 6 и 7 могут содержаться две оксигруппы), получают р-цией карбоциклич. трициклич. кетона, содержащего ядро 3-(N-метиланилинометилен)-8а-метил-$\Delta^{10a(1)}$-декагидрофенантренона-2, с по крайней мере эквивалентным кол-вом β-пропиолактона (II) в щел. среде, содержащей ~ 1—4 *экв* сильного основания (по отношению к карбоциклич. трициклич. кетону). В частности, указано: а) применение в качестве сильного основания амида щел. металла общей ф-лы $MN(R^1)_2$ (M — щел. металл; R^1 — H или низший алкил); б) полученные 1,8а-диметил-1-(β-карбоксиэтил)-$\Delta^{6,10}$-декагидрофенантренона-2 (**III**) из 1,8а-диметил-3-(N-метиланилинометилен)-$\Delta^{6,10a(1)}$-декагидрофенантренона-2 (**IV**) в жидкой среде в присутствии 1—4 *экв* амида щел. металла (напр., KNH_2); в) получение **III** р-цией 2 молей **IV** с 3—10 молями **II**; г) применение карбоциклич. трициклического кетона в анти-*транс*-форме *l*- или *d*-анти-*транс*-форме. К смеси ~ 100 ч. ацетонида 1,8а-диметил-3-(N-метиланилинометилен)-6,7-диокси-$\Delta^{10a(1)}$-додекагидрофенантренона-2 (т. пл. ~ 219—222°) и ~ 19 ч. свежеприготовленного $LiN(CH_3)_2$ и 580 ч. эфира при т-ре ~ 5° в течение 1 часа при перемешивании приливают р-р ~ 95 ч. **II** в 350 ч. эфира, размешивают при 0°—5° еще ~ 1 час, а затем при хорошем перемешивании прибавляют 500 ч. воды и разделяют водн. и органич. слои. Последний уничтожают, а к водн. слою прибавляют KOH до pH ~ 10, кипятят ~ 5 час., по охлаждении смешивают с равным объемом эфира, разделяют водн. и эфирный слои, водн. слой подкисляют разб. HCl, извлечением его эфиром и перегонкой объединенных эфирных экстрактов (предварительно промытого водой) в вакууме выделяют ацетонид 1,8а-диметил-1-(β-карбоксиэтил)-6,7-диокси-Δ^{10}-додекагидрофенантренона-2, масло, представляет собой смесь α- и β-изомеров кетокислот в соотношении 3 : 1. К смеси ~ 10 ч. *dl*-анти-*транс*-1,8а-диметил-3-(N-метиланилинометилен)-$\Delta^{6,10a(1)}$-декагидрофенантренона-2, ~ 2,26 ч. свежеприготовленного KNH_2 и ~ 106 ч. эфира прибавляют в течение 30 мин. при т-ре ~ 0° при размешивании р-р ~ 11,5 ч. **II** в 36 ч. эфира, размешивают еще 30 мин. при 0°, а затем прибавляют к смеси ~ 4 ч. CH_3OH и ~ 75 ч. воды и разделяют водн. и органич. слои. Водн. слой подкисляют разб. HCl, смешивают с равным объемом эфира и перемешивают 3 часа, эфирный слой отделяют, промывают водой и упаривают досуха. Полученный продукт смешивают с 60 ч. 15%-ного водн. KOH и кипятят ~ 5 час., по охлаждении удаляют примеси извлечением эфиром, водн. слой подкисляют, извлекают эфиром, первоначальный эфирный слой и эфир-

ный экстракт соединяют и перегонкой выделяют смесь α- и β-изомеров (в соотношении 3 : 1 *dl*-анти-*транс*-1,8а-диметил-1-(β-карбоксиэтил)-$\Delta^{6,10}$-декагидрофенантренонов-2. Аналогично получают *d* и *l*-анти-*транс*-1,8а-диметил-1-(β-карбоксиэтил)-$\Delta^{6,10}$-декагидрофенантреноны-2. Получаемые кетокислоты применяют в синтезе стероидов. В. Уфимцев

71785 П. Способ получения цитразинамида и цитразиновой кислоты. Джайнелл, Стейнман (Process for preparing citrazinamide and citrazinic acid. Ginell Robert, Steinmann Rolf) [R. S. Aries & Associates, Inc.]. Пат. США 2752354, 26.06.56

Цитразинамид (I) получают нагреванием мочевины (II) с лимонной (III) или аконитовой (IV) к-той в присутствии р-рителя, содержащего инертное органич. полиоксисоединение, содержащее только атомы C, H и O. Из реакционной массы нейтр-цией осаждают I, осадок отделяют, разлагают щелочью с образованием растворимой щел. соли V (V — 2,6-диоксипиридин-4-карбоновая к-та, цитразиновая к-та) и подкислением выделяют очищ. V. Процесс можно проводить с возвращением отработанного органич. р-рителя в начальную стадию. V пригодна в качестве азосоставляющей для синтеза азокрасителей, а также в качестве промежуточного продукта для синтеза фармацевтич. препаратов, напр., для получения изоникотиновой к-ты и ее гидразида. 210 ч. моногидрата III и 180 ч. II вносят в 900 ч. этиленгликоля или глицерина, смесь нагревают 2 часа при 130—133°, прибавляют еще 100 ч. II и нагревают 2 часа, охлаждают, разбавляют 400 ч. воды, подкисляют H_2SO_4 на лакмус, отфильтровывают и промывают водой I, выход 55—59%. Приведен пример использования отработанного фильтрата, содержащего этиленгликоль, для ведения последующих опытов; выходы I при этом увеличиваются до 60%. Аналогично из 192 ч. безводн. III и 180 ч. II в 900 ч. этиленгликоля или 900 ч. водн. р-ра маннита (VI), содержащего в 100 *мл* р-ра 80 *г* VI, с подкислением разб. HCl получают I, который суспендируют в воде с прибавлением соды, р-р фильтруют, прибавляют небольшой избыток NaOH (против расчетного) и кипятят 90 мин., подкисляют и отфильтровывают V, выход 51%. 174 ч. IV растворяют в ~ 900 ч. глицерина, прибавляют 180 ч. II и нагревают 2 часа при 128—135°, прибавляют еще 100 ч. II, нагревают 2 часа и выделяют I. В. Уфимцев

71786 П. Способ получения концентрированного порошка витамина А при помощи дрожжевых грибков или плесневых грибков *Aspergillus oryzae*. Ногами Цутому. Японск. пат. 6192, 1.09.55

Хлороформенный р-р концентрата жира печени рыб, содержащий витамины А и D, обрабатывают высушенными дрожжевыми грибками (*Saccharomyces cerevisiae*) или *Aspergillus oryzae*, после чего р-ритель отгоняют в вакууме, а остаток сушат при низкой т-ре, получают конц. порошок витамина А. С. Петрова

71787 П. Способ стабилизации витамина А и содержащих его веществ. Котани Хидэдзо, Накаганиси Такаси. Японск. пат. 7599, 18.11.54

Витамин А (I) и содержащие I в-ва стабилизуют прибавлением диоксинафталинов. Приведены данные о сравнительной устойчивости препаратов I при хранении с добавлением гидрохинона, 1,5-(II) и 1,7-диоксинафталинов (III) и без них. К 100 *г* рыбьего жира прибавляют р-р 0,2 *г* III в 2 *г* эфира, отгоняют эфир и получают стабилизованный препарат I в рыбьем жире. К 10 *г* концентрата, полученного молекулярной перегонкой рыбьего жира и содержащего 500 000 ед/*г* I, прибавляют р-р 0,01 *г* III и 0,01 *г* лимонной к-ты (IV) в 250 *мл* эфира, равномерно смешивают с 500 *г* порошка пивных дрожжей и отгоняют эфир в вакууме, получают стабилизованный препарат I в порошке. К 10 *г* указанного концентрата I при перемешивании прибавляют р-р 0,05 *г* II, 0,05 *г* III и 0,1 *г* IV в 90 *г* цетилового спирта, по охлаждении получают стабилизованный твердый препарат I в гранулированной форме. К 5 *г* пальмитиновокислого эфира I прибавляют 15 *г* хлопкового масла и р-р 0,02 *г* III в 50 *мл* эфира, отгоняют эфир и остаток смешивают со 100 *г* лактозы и 100 *г* K_3PO_4, получают стабилизованный препарат I в форме таблеток. С. Петрова

71788 П. Способ получения производных витамина B_1. Мацукава Тайдзо, Ивадзу Такэо, Маки Ацудзиро, Кавасаки Хадзимэ [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2186, 23.04.54

Производные витамина B_1 (I) общей ф-лы $H_2N—C=N—C(CH_3)=N—CH=C—CH_2—N(CHO)—C(CH_3)=C(CH_2CH_2OH)—SSR$ (II), (R — алкил или аралкил) получают обработкой I алкилтио- или аралкилтиоцианатами. К р-ру 1,5 ч. хлоргидрата I (Ia) в 20 ч. воды прибавляют 4,85 ч. 10%-ного водн. р-ра NaOH и р-р 0,8 ч. бутилтиоцианата в 30 ч. эфира и размешивают ~ 5 час. при 20°, после 16 час. стояния отфильтровывают и выкристаллизовывают из C_6H_6 0,7 ч. II (R — бутил), многогранники, т. пл. 136—137° (разл.). Аналогично из 1,5 ч. Ia в 20 ч. воды, 5 ч. 10%-ного р-ра NaOH и 0,8 ч. этилтиоцианата в 20 ч. эфира получают 0,7 ч. II (R — этил), т. пл. 126—127° (из этилацетата); из 1 ч. Ia в 10 ч. воды, 3,5 ч. 10%-ного р-ра NaOH и 0,6 ч. пропилтиоцианата в 10 ч. эфира — 0,5 ч. II (R — пропил), многогранники, т. пл. 128—129° (из бзл.); из 1 ч. Ia в 10 ч. воды, 3,5 ч. 10%-ного р-ра NaOH и 0,6 ч. бензилтиоцианата в 10 ч. эфира — 0,6 ч. II (R — бензил), многогранники, т. пл. 154° (из этилацетата). С. Петрова

71789 П. Способ получения производных витамина B_1. Ивадзу Такэо, Маки Ацудзиро, Кавасаки Хадзи) [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2187, 23.04.54

II (обозначения римскими цифрами см. пред. реф.) получают обработкой I солями алкил- или аралкилтиосерных к-т. К р-ру 1 ч. Ia в 10 ч. воды приливают 3,3 ч. 10%-ного водн. р-ра NaOH и р-р 3 ч. бутилтиосульфата Na (III) в 20 ч. воды, оставляют 1 час стоять, отфильтровывают, промывают водой, сушат и кристаллизацией из C_6H_6 выделяют 0,8 ч. II (R — бутил); хлоргидрат, т. пл. 159—160° (разл.). К р-ру 1 ч. Ia в 10 ч. воды приливают 3,3 ч. 10%-ного р-ра NaOH, оставляют 30 мин. стоять, прибавляют 0,7 ч. III и после 30 мин. стояния аналогично выделяют 0,9 ч. II (R — бутил). Аналогично из 1 ч. Ia и 1 ч. изобутилтиосульфата Na получают 1 ч. II (R — изобутил), палочки, т. пл. 154° (из бзл.); из 1 ч. Ia в 10 ч. воды, 3,3 ч. 10%-ного р-ра NaOH и 1 ч. бензилтиосульфата Na в 5 ч. воды — 1,1 ч. II (R — бензил), многогранники, т. пл. 154° (разл., из этилацетата); из 1 ч. Ia в 10 ч. воды, 3,3 ч. 10%-ного р-ра NaOH и 1 ч. аллилтиосульфата Na — 1 ч. II (R — аллил), т. пл. 132—133° (разл., из бзл.). Приведены аналогичные примеры получения следующих II (указаны R и т-ры плавления в °C): метил, 132 (разл., из этилацетата); этил, 126—127 (из этилацетата); пропил, 128—129 (разл., из бзл.); изопропил, 163—164 (из бзл.); изоамил, 135 (из бзл.); октил, 132—133 (разл., из разб. сп.); додецил, 133—136 (разл., из разб. сп.). С. Петрова

71790 П. Способ получения высших алкилсульфатов тиамина. Уцуми Исаму, Харада Кийоси [Табе сейяку кабусики кайся]. Японск. пат. 9000, 14.12.55

Высшие алкилсульфаты I (I — тиамин) получают прибавлением 2 молей металлич. или NH_4-соли высшего алкилсульфата к 1 молю двукислотной соли I.

К р-ру 34 *г* дихлоргидрата **I** (или 43 *г* дибромгидрата I) в 100 *мл* воды при размешивании прибавляют при 20° насыщ. водн. р-р 57 *г* лаурилсульфата Na, охлаждают до 0°, отфильтровывают и выкристаллизовывают из ацетона 68 *г* ди-(лаурилсульфата) **I**, т. пл. 81—85°. Аналогично из 63 *г* миристилсульфата Na получают 75 *г* ди-(миристилсульфата) **I**, т. пл. 87—89°; из 68 *г* цетилсульфата Na (прибавление при 50°) — 82 *г* ди-(цетилсульфата) **I**, т. пл. 89—90°; из 70 *г* стеарилсульфата Na — 85 *г* ди-(стеарилсульфата) **I**, т. пл. 90—93°.
С. Петрова

71791 П. Способ получения концентрированных растворов витамина B_2. Кикути Эйсаку, Абэ Хидэхару [Тоа эйе кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1348, 25.2.56

Концентрированные р-ры витамина B_2 (I) получают растворением I в водн. р-ре Na-соли **II** (**II** — салициловая к-та). К 11 *г* кристаллич. **I** в 200 *мл* воды прибавляют при перемешивании 363 *мл* 4%-ного р-ра NaOH и доводят водой до общего объема 1 *л*, прибавляют 8 *г* H_3BO_3 и 50 *г* **II**, при перемешивании нагревают 10 мин. при 100°, получают р-р для инъекций, содержащий 10 *мг/мл* I, pH 5,8.
С. Петрова

71792 П. Способ получения витамина B_2. Ямамото Йосио, Мориваки Хироси [Такеда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7198, 7.10.55

Для повышения выходов витамина B_2 (I) культивирование производящих I микроорганизмов проводят в присутствии глюконовой к-ты (**II**), ее солей или функциональных производных. Выращивание *Eremothecium ashybii* в среде, содержащей (в %) 0,8 пептона, 0,8 мясного экстракта, 2 глюкозы, 0,2 K_2HPO_4, 0,1 $MgSO_4$, 0,1 NaCl, небольшое кол-во инозита и 0,2 Ca-глюконата, проводят при pH 6,4 в течение ~ 1 недели при 27 ± 1°; получают р-р, содержащий ~1050 γ/*мл* I. При аналогичном культивировании, но в отсутствие Ca-глюконата, р-р содержит лишь 970 γ/*мл* I. К среде, содержащей 30% пасты пенициллиновых грибков (с 80% воды), 4% пептона, 0,5% NaCl, 0,2% II (Ca-, NH_4- или Na-глюконата, амида или этилового эфира II), прибавляют *E. ashybii* и культивируют при pH 6,4 при 27° в течение ~ 168 час., при этом получают р-р, содержащий от 1450 до 1530 γ/*мл* I; в отсутствие II или ее производных р-р содержит ~ 1275 γ/*мл* I.
С. Петрова

71793 П. Стероиды и их получение (Steroids and the production thereof) [Pfizer & Co, Inc. C.]. Англ. пат. 731841, 15.06.55

Патентуются 3-окси-8(9)-ненасыщ.-11,14-диоксистероиды (а также их простые и сложные эфиры в положении 3), содержащие ненасыщ. алифатич. углеводородный радикал в положении 17, соответствующие соединения, содержащие двойные связи в положениях 6(7) и 8(9), и способ избирательного восстановления 3-окси-8(9)-ненасыщ.-11,14-перекисей, содержащих ненасыщ. углеводородный радикал в положении 17, или их простых и сложных эфиров, причем гидрированием указанных перекисей в присутствии скелетного Ni или отравленного Pd-катализатора в среде инертного органич. р-рителя, напр. эфира, диоксана, низшего спирта или эфира, в частности этилацетата, получают 8(9) ненасыщ.-11,14-диоксистероиды. Упомянутые перекиси могут содержать двойные связи в положении 6(7) и 8(9); в случае применения скелетного Ni насыщается двойная связь в положении 6(7) и образуются OH-группы в положениях 11 и 14; при применении отравленного Pd-катализатора сохраняются все двойные связи в ядрах. Катализаторы не влияют на двойные связи в боковых цепях. Исходным в-вом является изодегидроэргостерин и его простые и сложные эфиры, из которых получают соединения с OH-группами в положениях 11 и 14 с одной двойной связью в положении 8(9) или двумя — в 6(7) и 8(9). В примерах приведены 3-ацетат эргоста-6,8(9),22-триентриола-3β, 11, 14 и 3-ацетат эргоста-8(9), 22-диентриола-3β, 11, 14.
Ю. Вендельштейн

71794 П. Способ гидролиза декстрана. Долтер (Process for hydrolyzing dextran. Dalter Raymond S.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2727838, 20.12.55

Для получения продукта, пригодного в качестве заменителя плазмы крови, сырой декстран (Д) подвергается гидролизу в водн. р-ре до достижения вязкости ⩾ 5 *ccт*, измеряемой в 6%-ном водн. р-ре при 25°. Фракционным осаждением отделяется Д, заменяющий плазму крови от Д с более высоким мол. весом. Последний повторно гидролизуется в водн. р-ре до вязкости 2,5-3,5 *ccт*, определяемой так же, как и в первом случае. Получаемый дополнительно Д пригоден в качестве заменителя плазмы крови.
Н. Баканов

71795 П. Способ выделения антибиотика. Комацу Эйтаро [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4444, 19.07.54

Антибиотик выделяют подкислением до pH 2—4,5 фильтрата, полученного из культуральной среды *Penicillium paxilli Bainiervar echinulatum* и обладающего активностью > 400 γ/*мл*, и отделением полученного осадка. 845 *мл* фильтрата указанной культуральной среды (pH 7,1, активность 566 γ/*мл* эстина) подкисляют конц. HCl до pH 3 при перемешивании, осадок центрифугируют, промывают холодной (1°) водой, сушат в сильном вакууме, получают 0,5746 *г* светло-коричневого порошка, содержащего 642 γ/*мл* эстина, выход 74,8%. Отработанный фильтрат обладает активностью 46 γ/*мл* эстина.
С. Петрова

71796 П. Способ получения нового антибиотика — антибластина. Судзуки Хасио. Японск. пат. 4449, 28.06.55

Антибластин (I) получают культивированием штаммов некоторых грибков рода *Monilia* (напр., *M. antipiricularis* Suzuki) и последующим выделением I из культуральной среды. 200 *г* тонко нарезанного картофеля кипятят 1 час в 1 *л* воды, добавляют недостающее до 1 *л* кол-во воды, 20 *г* сахарозы и 0,25 *г* $Ca(NO_3)_2$, стерилизуют нагреванием под давлением и охлаждают. В полученной среде при встряхивании культивируют *M. antipiricularis* в течение 48—52 час. при 28—30°, затем охлаждают до 5—10°, фильтруют для отделения нерастворимых частиц и микроорганизмов, подкисляют разб. H_2SO_4 до pH 2,5, извлекают ~ 0,5-кратным кол-вом C_6H_6, экстракт извлекают 0,33 — 0,5-кратным объемом 1%-ного р-ра $NaHCO_3$, доводят прибавлением H_3PO_4 до pH 6 и получают 200—250 *мл* водн. р-ра, содержащего 25 000 *ед/мл* I и обладающего активностью против *Piricularia oryzae* и *Ophiobolus miyabeanus*. 1 *кг* сахарозы и 100 *г* Na-соли глутаминовой к-ты растворяют в 10 *л* 10%-ного р-ра солодового сахара, разбавляют водой до 100 *л*, стерилизуют и в полученной среде культивируют *M. antipiricularis* в течение 42—45 час. при 28—30° и аналогично выделяют 20—25 *л* р-ра, содержащего 30000 *ед/мл* **I**.
С. Петрова

71797 П. Способ получения производных ацидомицина. Миякэ Акира, Моримото Ко, Такэвака Торао, Кимата Сэйити [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7084, 3.10.55

Функциональные производные ацидомицина общей ф-лы $NHCOCH_2SCH(CH_2)_5COR$ (I) (R — остаток первичного или вторичного амина, или гидразина, или их производных) получают р-цией соединения ф-лы **I**, где R — OH, или реакционных производных (галоидангидридов, сложных эфиров, гидразидов) **II** (**II** — ацидомицин) с первичными или вторичными аминами, гидразинами и другими реакционными соединениями. К этиловому эфиру **II** (**III**) прибавляют 50%-ный

избыток $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, нагревают $\sim$ 30 мин. при 100°, по охлаждении отгоняют в вакууме при 20° избыток $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и кристаллизацией из абс. CH_3OH выделяют гидразид **II** (**IV**), выход $\sim$ 50%, пластинки, т. пл. 122—123°. К р-ру **III** в 5—10-кратном кол-ве CH_3OH прибавляют небольшой избыток $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, нагревают 4 часа при 60—65°, отгоняют в вакууме р-ритель, затвердевающий остаток кристаллизуют из абс. CH_3OH, получают **IV**. Аналогичной р-цией **III** с $H_2NCH_2COOC_2H_5$ в эфирном р-ре (24 часа, 20°) получают глицидное производное **II** ф-лы $C_{13}H_{22}O_4N_2S$ (**V**), иглы, т. пл. 109—111° (из эф.). **IV** недолго кипятят с избытком ацетона, по охлаждении отфильтровывают и кристаллизуют из CH_3OH изопропилиденовое производное **IV**, выход 90—95%, т. пл. 152—153°. Р-р 1,2 *г* **IV** и 0,9 *г* глюкозы в 30 *мл* абс. CH_3OH нагревают 2 час. при $\sim$ 65°, отгоняют в вакууме р-ритель, осаждают эфиром сиропообразный остаток и кристаллизацией из эфира с небольшим кол-вом CH_3OH выделяют глюкозильное производное **IV**, т. пл. 120—123° (разл.). Аналогично получают фруктозильное производное **IV**, т. пл. 136—137° (разл.). К суспензии **III** в $\sim$ 10-кратном кол-ве конц. NH_4OH прибавляют CH_3OH или р-р NH_3 в CH_3OH до растворения **III**, оставляют стоять в закрытой склянке 24 часа при 20°, р-ритель и NH_3 отгоняют в вакууме и кристаллизацией остатка из воды или разб. спирта выделяют амид **II**, выход 60—70%, иглы, т. пл. 154,5—155,5°. К 0,7 *г* **IV** в 3,2 *мл* пиридина небольшими порциями при охлаждении прибавляют 0,7 *г* *п*-ацетаминобензолсульфохлорида, оставляют стоять 1,5 часа при 20°, при охлаждении до 0° нейтрализуют HCl (к-той), отфильтровывают, промывают водой и кристаллизуют из небольшого кол-ва CH_3OH *п*-ацетаминобензолсульфонильное производное **IV**, т. пл. 219—221°. К р-ру 0,11 *г* Na в 3 *мл* абс. спирта небольшими кол-вами прибавляют 0,45 *г* углекислого гуанидина, размешивают 1 час при 20°, фильтруют, к фильтрату прибавляют р-р метилового эфира **II** в 3 *мл* воды, кипятят 10 мин., оставляют 16 час. стоять при 20° и отгонкой в вакууме р-рителя выделяют гуанидиновое производное **II** (+1,5 H_2O), пластинки, т. пл. 130—132°. К 210 *г* **II** в 1300 *мл* сухого C_6H_6 понемногу приливают 119 *г* $SOCl_2$, кипятят 1 час, охлаждают, приливают р-р 62 *г* CH_3NH_2 в 500 *мл* эфира, оставляют 2 часа стоять, упаривают при небольшом разрежении, отфильтровывают выделившиеся при стоянии кристаллы и кристаллизацией их из воды выделяют метиламид **II**, выход 60%, т. пл. 115—116°. Аналогично обработкой 214 *г* $C_6H_5CH_2NH_2$ получают бензиламид **II**, т. пл. 130—132°; а обработкой 216 *г* $C_6H_5NHNH_2$ — фенилгидразид **II**, масло.

С. Петрова

71798 П. Способ получения нового антибиотика — кандимицина. Накадзава Коити, Саката Мото, Хондзйо Мийосио, Хамада Йосио, Канеко Тоса, Токуи Ясуо [Такеда якухин когйо кабусики кайся]. Японск. пат. 8148, 10.11.55

Кандимицин (**I**) получают выращиванием *Streptomyces echimensis* в культуральной среде с последующим выделением **I**. Стерилизуют 60 *мл* среды, содержащей глюкозу и соевую муку, вносят культуру *S. echimensis*, выращенную на смеси глюкозы, аспарагина и агар-агара, и культивируют при встряхивании в течение 90 час. при 26—28°. Из 80 таких склянок с культурой отфильтровывают 360 *г* пасты микроорганизмов, дважды извлекают при перемешивании в течение 1 часа при $\sim$ 75° 2-кратным кол-вом CH_3OH и упариванием 1200 *мл* экстракта выделяют **I** с активностью $\sim$ 1000 *ед/мг* по отношению к *Candida albicans*. Около 4000 *мл* фильтрата дважды извлекают $\sim$ $^1/_3$ кол-вом бутилового спирта и упариванием выделяют дополнительное кол-во **I**. 70 *л* культуральной среды, содержащей глюкозу и соевую муку, стерилизуют 20 мин. при 120°, вносят $\sim$ 1 *л* культуры *S. echimensis* и культивируют при перемешивании со скоростью 225 оборотов мешалки в 1 мин. и продувании 40 *л/мин* воздуха в течение 60 час. при 27—28°, фильтруют, пасту микроорганизмов дважды извлекают 2-кратным объемом бутилового спирта, экстракт промывают $^1/_3$ н. р-ром $NaHCO_3$ и водой, упаривают в вакууме и очищают обработкой ацетоном или эфиром 20 *г* **I** с активностью 1500—2000 *ед/мг*. Извлечением фильтрата бутиловым спиртом дополнительно выделяют 10 *г* **I**. Для очистки 10 *г* полученного **I** растворяют в 500 *мл* CH_3OH, отфильтровывают нерастворимый остаток и фильтрат хроматографируют на колонке, наполненной Al_2O_3, промывают CH_3OH и 80%-ным ацетоном, а затем вымывают насыщ. водой бутиловым спиртом, после удаления р-рителя остается **I** с активностью 10 000—15 000 *ед/мг*. Его растворяют в CH_3OH, упаривают в вакууме и прибавлением ацетона выделяют **I** с активностью 30 000—40 000 *ед/мг*. **I**, желтый порошок, нерастворим в эфире, C_6H_6, ацетоне, эфирах уксусной к-ты, $CHCl_3$ и лигроине, мало растворим в воде, растворим в спиртах и водн. спиртах, водн. ацетоне, гликолевой к-те и водн. р-рах едких щелочей; при нагревании темнеет при 150° и не плавится при 230°. **I** не содержит S и галоидов; дает отрицательную р-цию с нингидрином, $FeCl_3$, с р-рами реактивов Фелинга, Молиша и Сакагути и положительную на образование Ag-зеркала. **I** при прибавлении к конц. H_2SO_4 дает синее окрашивание, при стоянии переходящее в фиолетовое. $\lambda_{макс}$ спирт. р-ров **I** 362, 382 и 406 *мμ*. Приведены р-рители, пригодные для хроматографирования **I** на бумаге и величины R_f. **I** обладает противобактериальным действием (приведены бактерии и эффективная конц-ия при максим. разведении): *Candida albicans*, 3×10^{-8}; *C. krusei*, 3×10^{-8}; *C. parakrusei*, 4×10^{-8}; *C. tropicalis*, 2×10^{-8}; *C. pseudotropicalis*, 2×10^{-8}; *Saccharomyces sake*, 1×10^{-8}; *Cryptococcus pararoseus*, 1×10^{-8}; *C. glabratus*, 1×10^{-8}; *Mycoderma cerivisiae*, 1×10^{-8}; *Aspergillus niger*, 5×10^{-6}; *Rhizopus nigricans*, 1×10^{-5}; *Penicillium notatum*, 2×10^{-6}; *Trichophyton gypseum*, 5×10^{-5}; *T. purpureum*, 5×10^{-5}; один из видов *Fusarium*, 1×10^{-5} и некоторых других.

С. Петрова

71799 П. Способ получения антибиотика — лутеолина. Такэда Рокуро [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7598, 18.11.54

Лутеолин (**I**) выделяют извлечением инертным органич. р-рителем из культуральной среды *Pseudomonas aeruginosa*, переводом из экстракта в водн. содовый р-р и повторным извлечением органич. р-рителем. В 100 *мл* культуральной среды, содержащей (в %) 1,5 мясного экстракта, 0,3 пептона, 1,2 глицерина и 0,3 KH_2PO_4, при pH 7 выращивают в течение 3 дней при 27° при встряхивании *P. aeruginosa*. 1 *л* культуральной среды фильтруют от микроорганизмов, фильтрат доводят до pH 3 и 500 *мл* этилацетата извлекают **I**. Экстракт промывают 1%-ным водн. р-ром $NaHCO_3$ и водой, отгоняют р-ритель, остаток извлекают эфиром, экстракт промывают водн. р-ром $NaHCO_3$ и извлекают 1%-ным водн. р-ром соды. Водн. экстракт отделяют, подкисляют, извлекают эфиром, эфирный экстракт промывают водой и отгонкой эфира выделяют $\sim$300 *мг* **I**, ярко-желтые иглы, т. пл. 185—187° (из ацетона и петр. эф.). 1 *л* вышеуказанной культуральной среды извлекают 500 *мл* и 2×300 *мл* эфира, из экстракта отгоняют эфир, остаток растворяют в водн. р-ре соды, обесцвечивают активированным углем, фильтруют, фильтрат подкисляют, извлекают этилацетатом, экстракт промывают водн. р-ром $NaHCO_3$ и отгонкой р-рителя и кристаллизацией остатка из разб. спирта выделяют 250 *мг* **I**. Приведены данные об про-

тивобактериальной активности **I**, который при разведении 1 : 350 000 тормозит рост *Micrococcus pyogenes* var. *aureus* и *Bacillus subtilis*. С. Петрова

71800 П. **Способ получения труднорастворимых в воде кристаллических солей пенициллина. Хильтман, Бауэр** (Verfahren zur Herstellung von in Wasser schwer löslichen kristallisierten Penicillinsalzen. Hiltmann Rudolf, Bauer Klaus) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 912813, 31.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 23, 5371 (нем.)]

Способ получения труднорастворимых в воде кристаллич. солей пенициллина (I) по пат. ФРГ 880303 (РЖХим, 1956, 5075) состоит в р-ции I (особенно I-G или соли I) с бензилизобутиламином, содержащим в положениях 3 и 4 ядра алкоксил с < 5 атомами C, бензилокси- или фенокси-радикалы, или с растворимой солью названных оснований. В примерах описано получение следующих солей: 3-*н*-пропилокси-N-изобутилбензиламина (II) и I-G, т. пл. 72°; 3-изопропилокси-N-изобутилбензиламина (III) и I-G, т. пл. 73°; 3-изобутилокси-N-изобутилбензиламина (IV) и I-G, т. пл. 56°; 4-*н*-бутилокси-N-изобутилбензиламина (V) и I-G, т. пл. 67°; 3-бензилокси-N-изобутилбензиламина (VI) и I-G, т. пл. 58°; 4-фенокси-N-изобутилбензиламина (VII) и I-G, т. пл. 111°. Для получения II 3-*н*-пропилоксибензальдегид, т. кип. 110—115°/3 *мм*, конденсируют с изобутиламином и каталитич. гидрируют образующееся азометиновое соединение, основание, т. кип. 133—134°/3 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 103—105°. Аналогично получают III, т. кип. 115—116°/2,5 *мм*; IV, т. кип. 129—130°/2,5 *мм*; V, основание, т. кип. 155—157°/6 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 183—184,5°; VI, основание, т. кип. 181°/3 *мм*, хлоргидрат т. пл. 154—155°; VII, основание, т. кип. 169—171°/3 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 193,5—195°. Ю. Вендельштейн

71801 П. **Способ получения пенициллиновых солей *п*-аминометилбензолсульфоаралкиламидов. Татиока Мацуо** [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6450, 9.10.54

Соли I (I — пенициллин) с *п*-аминометилбензолсульфаралкиламидами получают р-цией I или его солей с *п*-аминометилбензоларалкиламидами или их солями. 3,72 *г* K-соли I-G в 30 *мл* воды обрабатывают 10 *мл* ацетона и 3,4 *г* хлоргидрата II (II — *п*-аминометилбензолсульфобензиламид) в 20 *мл* воды, охлаждают, оставляют стоять 2 часа при 0° и отфильтровывают 5,87 *г* соли I-G + II, иглы, выход 93,3%, т. пл. 157—159°, активность 974 *ед/мг*. К 17 *мл* водн. р-ра I, содержащего 346 000 *ед/мл*, прибавляют 15 *мл* ацетона и 3,6 *г* хлоргидрата II в 20 *мл* воды, оставляют стоять 30 мин. при 0°, прибавляют еще 20 *мл* воды, оставляют стоять 90 мин. при 0° и отфильтровывают 5,6 *г* соли I + II, т. пл. 151—153°, выход 93%, активность 980 *ед/мг*. 980 *ед/мг*. 1,86 *г* K-соли I извлекают 50 *мл* бутилацетата, экстракт сушат Na_2SO_4, прибавляют 1,5 *г* II в 25 *мл* бутилацетата и выделяют 2,8 *г* соли I + II, выход 93%, активность 980 *ед/мг*. С. Петрова

71802 П. **Способ выращивания пенициллиновых грибков. Такита Томохиса, Тахара Косаку** [Нихон каяку кабусики кайся]. Японск. пат. 4435, 28.06.55

Выходы пенициллина повышают путем прибавления к среде, в которой культивируют пенициллиновые грибки (*Penicillium chrysogenum* Q-176), 1%-ного р-ра метиленового голубого. С. Петрова

71803 П. **Способ очистки стрептомицина при помощи катионообменных смол, содержащих карбоксильные группы. Кубо Хидэо, Фудзита Сигэо, Акахира Такэо, Янагита Масая** [Кабусики кайся кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 5248, 21.08.54

Новолак, полученный конденсацией фенола с CH_2O в присутствии кислого катализатора, обрабатывают при нагревании $ClCH_2COOH$ и рассчитанным кол-вом NaOH. К полученной смоле прибавляют CH_2O или в-во, образующее CH_2O в условиях р-ции, и небольшое кол-во фенола и нагревают при pH ⩾ 10 в присутствии щел. катализатора, получают катионообменную смолу, содержащую карбоксильные группы. Р-р стрептомицина (I) обрабатывают Н-формой этой смолы и вымыванием разб. к-той выделяют очищ. I. Новолак, полученный нагреванием в течение 1 часа при 90° 200 *г* фенола, 200 *г* 36%-ного формалина и 1 *мл* 2 н. HCl, растворяют в 268 *г* $ClCH_2COOH$ и 268 *г* воды, прибавляют р-р 280 *г* NaOH в 560 *мл* воды, и нагревают 4—5 час. при 90° и подкислением избытком HCl (к-ты) выделяют 460 *л* маслообразной смолы. 120 *г* этой смолы, 120 *г* формалина и 9 *г* фенола смешивают с прибавлением NaOH до pH ⩾ 10 при 90—95° и нагревают 2 часа при 120—130°, получают 120 *г* твердой темно-красной смолы в Na-форме. Для перевода в Н-форму ее обрабатывают 2 н. HCl, перемешивают 24 часа и промывают водой до нейтр. р-ции. Полученной катионообменной смолой наполняют стеклянную трубку (диам. 50 *мм*) и пропускают 20 *л* р-ра I (активность 400 *ед/мл*), доведенного NaOH до pH 8,5, со скоростью 30 *мл/мин*, уходящий р-р содержит 151 *ед/мл* I, коэф. абсорбции 62%. Трубку вымывают 1 н. H_2SO_4 со скоростью 6 *мл/мин*, получают 975 *мл* р-ра с активностью $4{,}70 \times 10^6$ ед., коэф. использования 94,5%. Р-р выпаривают в вакууме до небольшого объема, охлаждают, фильтруют, к фильтрату прибавляют 5-кратное кол-во CH_3OH и отфильтровывают чистый сульфат I, активность 550 *ед/мг*. С. Петрова

71804 П. **Способ извлечения и очистки стрептомицина. Умэдзава Сумио, Суцуна Тэцуо** [Дзайдан ходзин нихон пэнисирин гакудзюцу кёгикай]. Японск. пат. 4296, 15.07.54

Очищенный стрептомицин (I) получают пропусканием р-ра I или его соли через слой катионообменной смолы (КС), полученной конденсацией салициловой к-ты, фенола и CH_2O в присутствии кислого или щел. катализатора. 2 *г* КС, полученной в присутствии NH_4OH как катализатора, вносят в 20 *мл* 1 н. р-ра NaOH, оставляют 16 час. стоять, промывают небольшим кол-вом дистил. воды до pH промывных вод ⩽ 7,5. Через стеклянную трубку диам. 11,2 *мм*, заполненную КС, в течение 1 часа пропускают 50 *мл* р-ра хлоргидрата I, содержащего 1380 *γ/мл* I и промывают 20 *мл* дистил. воды; 70 *мл* уходящего из трубки р-ра содержат 0,9 *γ/мл* I, а на КС абсорбируется 68 900 γ I. КС в течение 20 мин. вымывают 20 *мл* 1 н. HCl, промывают небольшим кол-вом дистил. воды, получают 22 *мл* р-ра чистого I, содержащего 2950 *γ/мл* I, выход 94,1%. Приведены примеры аналогичной очистки р-ров I с применением КС, полученной при помощи NaOH в качестве катализатора, а также с применением (для сопоставления) промышленных видов ионообменных смол, напр. амберлита JRC 50. С. Петрова

71805 П. **Способ получения питательной среды для микроорганизмов, образующих антибиотики, из отработанных сульфитных щелоков. Курода Тацуитиро.** Японск. пат. 3037, 4.05.55

Доп. к японск. пат. 2493, 1954 (см. РЖХимБх, 1957, 5033). Отработанные сульфитные щелока обрабатывают NH_3 или NH_4-солями, подщелачивают и отфильтровывают нерастворимый остаток. К фильтрату прибавляют продукты, содержащие протеины (напр., рисовые отруби, соевые жмыхи или их гидролизаты), устанавливают на pH 5,5—7,5, в случае необходимости прибавляют фосфаты и вносят культуру молочнокислых бактерий. В результате обработки получают питательную среду, пригодную для культивирования микроорганизмов, образующих пенициллин или стрептомицин. К 100 *л* отработанного сульфитного щелока,

содержащего < 0,08% свободного SO_2, при 20° при перемешивании прибавляют NH_4OH до содержания 0,14% N и $Ca(OH)_2$ до pH 12, фильтруют, к фильтрату прибавляют продукт кислого гидролиза обезжиренных рисовых отрубей, устанавливают на pH 6,2 и содержание N 1,5%, прибавляют 100 *г* суперфосфата с содержанием 18% P_2O_5, 3% разб. солодового экстракта, содержащего 10% сахаров, и подвергают стерилизации. В приготовленную среду вносят 1,5 *л* 24-часовой культуры *Lactobacillus pentosus* или *L. derubrjusoki*, культивируют при перемешивании при 38—40° до содержания 2,8% молочной к-ты и упариванием в вакууме при < 70° до 29° Bé получают 35 *л* питательной среды. К 150 *л* отработанного сульфитного щелока, содержащего < 0,08% SO_2, при 20° прибавляют 1,8 *кг* $(NH_4)_2SO_4$ и 20%-ный водн. р-р NH_3 до содержания 0,13% N и $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$ до pH 12, фильтруют, к фильтрату прибавляют гидролизат соевых жмыхов, доводят до pH 5,7 и общего содержания N 1,2%, прибавляют 3% разб. солодового экстракта, содержащего 10% сахаров, стерилизуют и вводят 2,5 *л* 20-часовой культуры *L. pentoaceticus*, прибавляют 1,5 *кг* солода и при 30° при перемешивании культивируют в течение 28 час. до содержания 2,82% молочной к-ты и упариванием в вакууме получают ~ 150 *л* питательной среды. С. Петрова

71806 П. Защитное средство, образующее пленку, предохраняющее кожу от поражений органическими растворителями. Рон, Шварцкопф (Filmbildendes Schutzmittel zur Verhütung von Hautschäden durch organische Lösungsmittel. Rohn Hans-Ludwig, Schwarzkopf Hans-Erich). Пат. ГДР 11595, 7.05.56

Патентуемое защитное средство для предохранения кожи состоит из смеси гликолята целлюлозы (ГЦ), гликолята крахмала (ГК), продукта распада белка (ПРБ), поливинилового спирта (ПВС), одного или нескольких многоатомных спиртов, содержащих 3—6 атомов C и ⩾ 3 OH-групп, средства предохранения от плесени, напр. *n*-хлор-*м*-крезол-Na (I), наполнителей, напр. талька (T) или TiO_2, и воды, напр. смеси (в вес. ч.) 2,0 ПВС, 3,0 ГЦ, 8,0 Na-ГЦ, 5,0 гексантриола (II), 6,0 глицерина (III), 2,0 желатина (Ж), 1,5 T, 0,5 TiO_2, 0,2 I и 71,8 воды. В набухшем в воде при нагревании до стекловидного состояния и охлажденном ниже 70° ГЦ растворяют ПРБ, прибавляют водн. р-р, ПВС, добавляют наполнители и I, охлаждают ниже 50°, размешивают с многоатомным спиртом и ГК до полного набухания последнего, добавляют испарившуюся в процессе приготовления воду, оставляют охлажд. массу на 10—12 час. и, без нагревания, размешивают до консистенции пенистой пасты. Патентуемое средство наносят на чисто вымытые и хорошо высушенные руки равномерным смазыванием 2,5—3 *г* (но не втиранием, разрушающим пленку!); через 2 мин. высушивания образуется защитная пленка, которую по окончании работы смывают тепловатой водой с мылом. Приведена таблица сравнительных испытаний защитных свойств пленок на бумажной мембране из патентуемого и ныне применяемых средств, подвергаемых действию смеси равных вес. ч. C_6H_6, бензина, CCl_4, трихлорэтилена, декагидро- и тетрагидронафталина и кварцевого песка, стеклянных и шероховатых фарфоровых шариков в качалке с 43 200 качаний за 4 часа, с отбором проб через 30 мин. Результаты показывают, что через 4 часа патентуемое средство сохраняет защитное действие на 95% и является в 2—90 раз активнее известных средств. Примеры. (а). В 4180 *г* кипящей воды вносят 800 *г* Na-ГЦ, нагревают на водяной бане при размешивании до полного набухания, охлаждают до 60—75°, при энергичном размешивании прибавляют 200 *г* Ж, р-р 200 *г* ПВС в 3000 *мл* воды, охлажденный до 40—50°, 150 *г* T, 50 *г* TiO_2 и 20 *г* I, затем при 40—50° добавляют заготовленную смесь 300 *г* ГК, 600 *г* III и 500 *г* II и добавляют испарившуюся воду; размешивают еще 1 час, оставляют в покое на 10—12 час. и, без нагревания, сильно размешивают до образования пенистой пасты и упаковывают. (б). 900 *г* Na-ГЦ и 200 *г* ПВС дают набухать 6 час. в 4900 *мл* горячей воды, размешивают при 90—95°, охлаждают до 60—75°, прибавляют р-р 200 *г* Ж в 2000 *мл* воды с т-рой 60—75°, 30 *г* TiO_2, 150 *г* T, р-р 20 *г* I в 200 *мл* воды и заранее перемешанную смесь 400 *г* ГК, 600 *г* II и 400 *г* III; далее обрабатывают как в (а). Ю. Вендельштейн

71807 П. Жидкость для кетгута (Tubing fluid for catgut) [Davis and Geck Inc.]. Австрал. пат. 200428, 19.01.56

Патентуется запаянный сосуд, содержащий белковую нить для сшивания ран и жидкость, состоящую из 65% пропанола, 10% воды и 25% спирта (CH_3OH, C_2H_5OH или *трет*-C_4H_9OH). Ю. Вендельштейн

71808 П. Способ получения фармацевтических препаратов, обладающих противокислотным действием. Томпсон, Корренте (Sätt att framställa ett som antacidum verksamt farmaceutiskt preparat. Thompson K. W., Corrente A. M.) [N. V. Organon]. Шведск. пат., 150393, 21.06.55

Фармацевтические препараты, обладающие противокислотным действием, получают смешением гуаргумми (камеди из эндоспермы индийского растения *Cyanopsis tetragonoloba*) с одним или несколькими соединениями, обладающими противокислотным действием. В. Уфимцев

См. также: Лекарств. в-ва: органич. 70796, 70816, 70824, 70827—70829, 70832, 70833, 70839, 70842, 70844, 70855, 70856, 70873, 70876, 70878, 70884, 70889, 70893, 70958; 27077Бх, 27429Бх, 27452Бх. Алкалоиды 27701Бх. Глюкозиды 27650Бх. Витамины 70960; 27244Бх, 27246Бх, 27256Бх. Гормоны 70943. Антибиотики 70961—70963; 27442Бх, 27444Бх, 27446—27451Бх, 27469Бх. Анализ 27037Бх, 27039Бх, 27040Бх, 27453—27456Бх

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

71809. Защита культурных растений. Проктер (The protection of crops. Procter G. C.), Discovery, 1958, 19, № 3, 114—117 (англ.)

Краткий обзор. Применение инсектицидов, фунгицидов и гербицидов. Л. Стонов

71810. Усовершенствованные приемы борьбы с малым сусликом зерновыми приманками, отравленными фосфидом цинка. Поляков И. Я., Гладкина Т. С., Макеева Т. М., Кубанцев Б. С., Вопр. экологии. Киев, 1957, 2, 221—253

Летальная доза Zn_3P_2 (I) для малого суслика равна 80 *мг/кг*. Наиболее эффективны приманки из овса с растительным маслом (4%), содержащие ⩾ 15% I. Разброс приманок производят с автомашины. В приманке из овса автол может полностью заменить растительное масло, но в приманке из пшеницы применять его нецелесообразно. И. Мильштейн

71811. Поиски новых инсектицидов. Часть I. Тивари, Сингх (Search for new insecticides. Part I. Tiwari S. S., Singh A.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 11, 830—832 (англ.)

Эфиры 2-бром-4-*трет*-бутилфенола (I) и к-т (здесь и далее в скобках указаны выход в %, т. кип. в °C/мм, т. пл. в °C 2,4-динитрофенилгидразона); уксусной (74, 120/8,—), пропионовой (93, 128/3, —), масляной (80,

148/2, —), капроновой (96, 145/2, —) и энантовой (98, 148/2, —) получают по методу Спасова и подвергают перегруппировке Фриса (2 час., 110°, без р-рителя) в присутствии $AlCl_3$ (1,5 моля $AlCl_3$ на 1 моль эфира I). Полученные метил- (54, 142/3, 200), этил- (68, 165/3, 225), пропил- (65, 150/2, 175), бутил- (68, 210/9, 136) и амил-(2-окси-5-*трет*-бутилфенил)-кетоны (65, 200/2, 140—141), дающие красное окрашивание с 1%-ным р-ром $FeCl_3$ и образующие желтый осадок с 2%-ным NaOH, кипячением 8 час. с 0,11 моля CH_2=$CHCH_2Br$ в 80 *мл* сухого ацетона в присутствии 0,15 моля K_2CO_3 превращают в метил- (66, 115/1 165), этил- (65, 135/1, 157) пропил- (56, 195/16, 130), бутил- (76, 165/1, 129) и амил-(2-аллилокси-5-*трет*-бутилфенил)-кетоны (68, 164/1, 129). В-ва синтезированы для изучения их инсектицидных свойств. А. Грапов

71812. **Использование линдана в борьбе против вредителей рапса.** Дебуа (L'utilisation du lindane dans la lutte contre les ennemis du colza. Desbois A.), Phytoma, 1958, 10, № 97, 17—18 (франц.)

71813. **К разработке методов и средств для массового импрегнирования белья инсектицидными препаратами. (Предварительное сообщение). Погодина Л. Н.**, Тр. Центр. н.-и. дезинфекц. ин-та, 1957, вып. 10, 164—170

Белье, импрегнированное 1%-ной эмульсией ДДТ на уайт-спирите, вызывает 100%-ную гибель вшей при контакте в течение 15 мин. Инсектицидное действие после 8-дневной носки снижается в 2 раза при контакте в 15 мин. и на 35% при контакте в 30—60 мин. При выдержке до 24 час. эффективность не снижается. Кол-во препарата ДДТ на импрегнированном белье снижается после 8-дневной носки на 81,8%, после стирки на 75%. И. Мильштейн

71814. **Новый метод снятия остатков ДДТ и других инсектицидов с поверхностей после опрыскивания.** Алессандрини (Nuovo metodo di prelevamento del solo DDT superficiale, o di altri insetticidi, su superfici spruzzate. Alessandrini Maria Ester), Rend. Ist. super. sanità, 1956, 19, № 1, 5—10 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Полоски пергаментной бумаги покрывают от руки тонким слоем высоковакуумной смазки Dow Corning «Silicone» и затем плотно прижимают к изучаемой поверхности, содержащей ДДТ или другие инсектициды. Полоски экстрагируют ацетоном и определяют колориметрически по методу, описанному автором ранее (Bull. WHO, 1950, 2, 629). А. Верещагин

71815. **О влиянии активатора ДМС на инсектицидную эффективность препаратов ДДТ. Вашков В. И., Клечетова А. М., Шавырина В. В., Шилова С. А., Калугина Т. И.**, Тр. Центр. н.-и. дезинфекц. ин-та, 1957, вып. 10, 198—204

4,4'-Дихлордифенилметилкарбинол (т. пл. 68—69°, петр. эф.) ускоряет действие препаратов ДДТ на мух, клопов, вшей и тараканов. Инсектицидная эффективность ДДТ значительно возрастает только по отношению к мухам. И. Мильштейн

71816. **Применение дильдрина для защиты шерсти от моли.** Уотс (Mothproofing wool with dieldrin. Watts B. B.), Wool, 1957—1958, 2, № 5, 45—47, 49 (англ.)

Дильдрин (I) испытан в Австралии в качестве средства борьбы с личинками платяной моли и коврового жука в виде концентрата эмульсии, содержащего 15% I, выпускаемого фирмой Шелл в Новой Зеландии под названием «Дильдрекс 15» (II). I не уничтожает отложенных на обработанной шерсти яиц, но отрождающаяся моль и личинки жуков погибают менее чем через 24 часа. Шерсть опрыскивают II на разных стадиях ее обработки, рекомендуемое остаточное кол-во I составляет 0,05% от веса шерсти. I можно удалить при стирке в мыльных р-рах, но защитный эффект не уничтожается даже при 2-часовой стирке в стиральной машине. При последующих операциях по обработке шерсти (окраска, отбеливание и др.) происходит снижение конц-ии I, однако остающееся кол-во достаточно для защиты товаров от моли. I лучше всего применять для обработки таких изделий, которые обычно очищают сухим способом и лишь изредка стирают, а именно: верхней одежды, одеял, ковров и мебели. I не рекомендуют применять для обработки часто стираемых изделий — нижней и детской одежды. Л. Вольфсон

71817. **Влияние опрыскивания эндрином, проводимого для борьбы с мышами, на насекомых, обитающих в садовой напочвенной подстилке.** Хаф (Effect of mouse — control spray of endrin on insect life in orchard ground cover. Hough W. S.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 5, 692—693 (англ.)

Опрыскивание эндрином поверхности почвы, проводимое для борьбы с мышами, не эффективно против перезимовавших стадий листового минера *Callisto geminatella* (Packard), листовертки *Argyrotaenia velutinana* (Wlk.) и не действует на их естественных паразитов. Е. Гранин

71818. **Борьба со вшами в северных пастбищных стадах при помощи остаточного опрыскивания.** Де-Фолиарт (Lice control on northern range herds with residual sprays. DeFoliart G. R.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 5, 618—621 (англ.)

Для борьбы с *Solenopotes capillatus* (Enderlein), *Linognathus vituli* (L.) и другими видами вшей коров и телок опрыскивали суспензиями инсектицидов соответственно в дозах 11,3 и 7,6 *л* на одно животное. 0,5%-ный хлордан (I), 0,06%-ный гептахлор, 0,03%-ный дильдрин (II) и 0,5%-ный малатион (III) удовлетворительно эффективны в течение 4—5 месяцев. Комбинирование I с III, линданом (IV) или ГХЦГ не увеличило периода остаточного действия. 0,046%-ный IV и 0,5%-ный пертан уступали по эффективности другим препаратам. I, II и ГХЦГ в полевых условиях не оказали овицидного действия, 0,25%-ный III вызвал 52%-ную гибель яиц вшей, а ГХЦГ (0,025% γ-изомера) был мало эффективен. Е. Гранин

71819. **Опыты борьбы с *Dacus oleae* Rossi путем опрыскивания деревьев фосфорсодержащими инсектицидами.** Планес, Риверо (Algunos datos experimentales sobre la lucha contra la mosca del olivo con el metodo espanol de los mosqueros, pulverizaciones cebo y pulverizacion total de los arboles con insecticidas fosforados. Planes Silverio, Rivero Jose Maria, del), Bol. Inst. nac. invest. agron., 1957, 17, № 37, 363—373 (исп.)

Для борьбы с мушкой маслины *Dacus oleae* Rossi использовали эмульсии фосфорсодержащих инсектицидов (диптерекс, диконталь, хлортион, малатион, диазинон). Активность инсектицидов увеличивалась при добавлении к эмульсиям р-ра частично гидролизованного белка дрожжей в конц-ии 1%. Добавление сахара менее эффективно. Наиболее активными инсектицидами оказались диазинон и хлортион. А. Верещагин

71820. **Влияние света на химические и биологические свойства паратиона.** Фроли, Кук, Блейк, Фицхью (Effect of light on chemical and biological properties of parathion. Frawley John P., Cook J. William Blake Jane B., Fitzhugh O. G.), J. Agric. and Food Chem., 1958, 6, № 1, 28—30 (англ.)

Образец паратиона (I) в небольшом кол-ве ацетона равномерно распределяли по поверхности чашки Петри и облучали УФ-светом с дистанции 40 *см* в течение 0, 2, 4, 6, 8, 12 и 16 час. I после облучения дает смесь I, параоксона и других продуктов окисления

и разложения. Смесь обладает большей антихолинэстеразной активностью in vitro, менее токсична для мух и дает пониженные результаты при хим. анализе по методу Аверела-Норриса (Averell P. R., Norris M. V., Analyt. Chem., 1948, 20, 753). Уменьшение антихолинэстеразной активности in vitro при скармливании крысам облученного I происходит параллельно с уменьшением чувствительности метода анализа при его определении. К. Швецова-Шиловская

71821. Изучение синергистов инсектицидов. XVIII. Синергетическое действие хибалактона (саванина) и подобных ему соединений для пиретрина и аллетрина. Часть I. Мацубара (Matsubara Hiromichi), Ботю кагаку Scient. Insect Control, 1957, 22, № 4, 345—354 (японск.; рез. англ.)

Изучено синергетич. действие для пиретрина (I) и аллетрина (II) (в скобках дана т. пл. в °C): хинокинина (III) (54—56), саванина (IV) (146—146,5), *мезо*-α,β-дибензил- (202—203), *мезо*-α,β-дипиперонил- (191—193), d,l-α-бензилиден—β-бензил-(160—161), *dl*-α-пиперонилиден-β-пипенироиил- (V) (162—163,5), α,β-дибензилиден- (216—218), α,β-дипиперонилиден- (VI) (210), *dl*-α-бензил- (161,5—162,5), *dl*-α-пиперонил-(138—139), *транс*-α-бензилиден- (186—189), α-пиперонилиденянтарной к-ты (198,5—199,5). Опыты проводили с *Culex pipiens* var *pallens* Coqui и *Musca domestica vicina* Macq. В дустах и эмульсиях соотношение I или II к синергисту равнялось 1 : 8. Степень синергизма (СС) вычисляли по средней смертельной конц-ии и среднему времени наступления паралича по методу пробитов. Синергетич. действием (СД) для I и II обладают IV и III. СС IV для II больше, чем для I. Из производных янтарной к-ты СД по отношению к I обладают V и VI. Ни одно из этих в-в не является синергистом для II. Сообщение XVI см. РЖХим, 1956, 19827. К. Швецова-Шиловская

71822. Овицидная активность органических соединений серы. Изучение овицидного эффекта для ***Ascaris lumbriodes.*** **Мацумото, Курамото** (Matsumoto Seizo, Kuramoto Masayuki), Богю кагаку Scient. Insect Control., 1957, 22, № 4, 333—339 (японск; рез. англ.)

В лабор. опытах при прямом контакте изучено овицидное действие на яйца *Ascaris lumbriodes* следующих соединений (даны в-во, конц-ия действующего начала эмульсий в %, смертность яиц *A. lumbriodes* в %): эндрин, 0,01, 100; дильдрин, 0,05, 95; альдрин, 0,05, 80; малатион, 0,01, 90; ДДВФ, 0,01, 100; тетраметилтиурамсульфид, 0,001, 100; ТМТД, 0,001, 100; динитроциклогексилфенол, 0,005, 90; *n*-хлордифенилсульфон, 0,01, 100; фенилизотиоцианат, 0,005, 100; пентахлорфенол + трихлорэтилен (I), 0,003, 95; тетрахлорфенол + I, 0,005, 100; аллилизотиоцианат (II) с примесью родственных соединений, 0,005, 100; циклогексилбензотиазолсульфенамид, 0,03, 0; дибензотиазилдисульфид, 0,001, 0; Zn-соль димеркаптобензотиазола, 0,001, 40; трихлорнитрофенол, 0,001, 95; *o*-фенилфенол I, 0,003, 95; аллилизоцианат с примесью родственных соединений, 0,001, 100. При прямом контакте наиболее активен II, который в конц-ии 0,0001—0,0002% вызывает 100%-ную гибель яиц. Смачивающиеся порошки, содержащие эти в-ва, оказались не активными. Активность соединений зависит, по-видимому, от наличия в их молекуле группировки —N=C=S, благодаря которой в-ва вступают в процессы метаболизма яиц и подавляют их рост. В-ва общей ф-лы R—S—C≡N являются менее активными овицидами.

К. Швецова-Шиловская

71823. Борьба с клеверным корневым долгоносиком на люцерне. Тернер (Control of the clover root curculio on alfalfa. Turner E. C., Jr), J. Econ, Entomol., 1957, 50, № 5, 645—648 (англ.)

В целях борьбы с клеверным корневым долгоносиком *Sitona hispidula* (F.) в течение 1953—1955 гг. испытаны: дильдрин (I), альдрин (II), гептахлор (III), изодрин (IV), токсафен (V), хлордан (VI), тимет (VII), эндрин (VIII), паратион (IX), линдан (X) и номагон (XI). При применении в гранулированной форме (ГФ) I (в количестве в *кг* на *га*) (2,24) эффективна в течение 3 лет, а II (4, 48) — только 1 год. III (4,48), VI (22,4) и II (4,48) в ГФ снижали поврежденность корней люцерны на 87—97%; IV (4,48), II (8,96) и V (22,4) были менее эффективны. Значительного различия между весенними и осенними сроками применения указанных выше препаратов не установлено. В другом опыте VII (6,72), VIII (2,24), V (16,8) и нематоцид XI (19,05) оказались значительно слабее I (2,24), IX (2,24), X (2,24), IV (5,6), VI (5,6) и III (2,8). Опрыскивание почвы I, III или VIII в дозе 1,12 *кг/га* снизило поврежденность корней люцерны на 56, 71 и 16% соответственно. Е. Гранин

71824. Биология и борьба с комплексом личинок вредителей шпината. Гайер, Рит, Хейсли (The biology and control of the maggot complex associated with spinach. Guyer Gordon E., Reath Norman, Haisley Keith), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 5, 595—598 (англ.)

Против личинок (Л) *Scaptomyza graminum* (Fallen), *Hylemya cilicrura* (Rond.), Muscina stabulans (Fall.) и *M. assimilis* (Fall.) испытаны малатион, паратион, диазинон, фосдрин, гутион, Dow ET 57, тиодан, диптерекс, ДДТ, линдан, гептахлор (I) и дильдрин (II). I или II (5,6 *кг/га*) при применении в почву практически недостаточно снижали поврежденность растений Л. Обработка листвы шпината (Ш) гранулированным препаратом более эффективна в сравнении со стандартным опрыскиванием. Хлорорганич. инсектициды (И) оказались в основном более эффективными, чем фосфорорганич. И. В консервированном Ш, убранном с опытных участков через 3 дня после последней обработки, остатки И отсутствовали или были ниже допустимых пределов. II (остатки) на опрыснутом Ш было в 3—4 раза больше, чем на Ш, обработанном гранулированным препаратом. Е. Гранин

71825. Остаточная эффективность инсектицидных препаратов при уничтожении устойчивых и неустойчивых рыжих тараканов. Джарвис, Грейсон (Residual effectiveness of insecticide formulations in killing resistant and nonresistant German cockroaches. Jarvis F. E., Jr, Grayson J. M.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 5, 604—605 (англ.)

Определена остаточная эффективность технич. хлордана (I), 57%-ного концентрата эмульсии (КЭ) малатиона (II), диазинона 25 E (III), 25%-ного КЭ Am. Cyanamid 4124 (IV), мальрина (V), технич. аллетрина (VI), 10%-ного р-ра пиретрума (VII), технич. дилтерекса (VIII), дильдрекса 15 (IX) и смесей: I + VI, I + VII, II + VI, IV + VI на обработанных (способом погружения) ими деревянных, металлич. и древесноволокнистых (мазонитовых) пластинах. Основой препаратов служил очищ. керосин. На пластины через 21, 30 или 60 дней после обработки препаратами помещали подопытных насекомых (Н). Учет смертности Н проводили в конце 1, 3 и 6 суток. Наиболее эффективным оказался IV, вызвавший полную гибель Н на всех обработанных поверхностях в течение 1 суток; III на деревянных и древесноволокнистых пластинах дал аналогичный эффект на 3 сутки, но слабо действовал при нанесении на металлич. пластины, II, II + VI и V эффективны на 6 сутки; VIII был активен, а I и IX дали неудовлетворительный эффект.

Е. Гранин

71826. Определение общего хлора в пестицидах восстановлением при помощи смеси натрия и жид-

...ного безводного аммиака. **Бекман, Айберт, Адамс, Сковлин** (Determination of total chlorin in pesticides by reduction with a liquid anhydrous ammonia — sodium mixture. Beckman Herman F., Ibert Edward R., Adams B. B., Skovlin D. O.), J. Agric. and Food Chem., 1958, 6, № 2, 104—105 (англ.)

Навеску пестицида, содержащую 1 *мэкв.* Cl, помещают в стакан (С) емк. 400 *мл*, закрывают часовым стеклом и добавляют 20 *мл* эфира. Для охлаждения р-ра С помещают в чашку Петри, содержащую ~ 20 *мл* жидкого NH_3 (I). Затем в С добавляют ~ 40 *мл* I, вносят в него 2—3 кусочка металлич. Na (~0,5 *г*) и перемешивают смесь, вращая С. Р-ция заканчивается через 1—2 мин., когда смесь окрашивается в синий цвет; I и эфир испаряют, для растворения остатка добавляют 30 *мл* дистил. воды, а затем 1 каплю фенолфталеина и разб. HNO_3 (1 : 1) до нейтр-ции щел. р-ра. После этого прибавляют 10 *мл* конц. HNO_3, 70 *мл* дистил. воды и р-р титруют. Если в образце присутствует S, то после испарения I и добавления воды в С приливают 10 *мл* 30%-ной H_2O_2, ставят на горячую пластинку и кипятят осторожно 10 мин., а затем нейтрализуют, как описано выше. Продолжительность 1 анализа 30 мин. Приведена схема танка для хранения I, снабженного измерителем давления (манометром), двумя вентилями и трубкой, доходящей почти до дна. Наиболее удобен танк емк. ~ 60 *л*, который в наполненном состоянии весит 63,5 *кг*. Метод проверен на дильдрине, альдрине, гептахлоре, линдане, ГХЦГ, ДДТ, токсафене и хлордане. Во всех случаях величина найденного Cl составляла 98,1—101,5%. Сравнение данных этого метода с обычным методом, использующим Na и спирт, показывает хорошую сходимость (0,02—0,24% I). С небольшим изменением метод может быть применен и для анализа остатков пестицидов. Л. Вольфсон

71827. **Колориметрическое определение остатков малатиона в животных продуктах. Норрис, Истер, Фуллер, Кучар** (Colorimetric estimation of malathion residues in animal products. Norris M. V., Easter E. W., Fuller L. T., Kuchar E. J.), J. Agric. and Food Chem., 1958, 6, № 2, 111—114 (англ.)

Остатки малатиона (I) в мясе, молоке, яйцах, жирах и печени определяли методом, используемым при анализе остатков I в растениях (РЖХим, 1955, 16832). При анализе говядины и мяса цыплят удваивается размер образца и всех реагентов, за исключением р-рителя (гексана) для экстракции окрашенного комплекса. Анализ не дает возможности точно определить внесенное кол-во I. Найдено I (в % от внесенного): в говядине 67—85; в сыром и жареном мясе цыплят соответственно 70—85 и 67—83; в свинине 62—100; в говяжьем жире 74—100; в свином жире 82—103; в жире цыплят 91; в пастеризованном молоке 67—91; в цельном сыром молоке 67—132; в желтке яйца 68—131; в белке яйца 67—108; в печени 8—119. К. Швецова-Шиловская

71828. **Спектрофлуорометрия для определения пестицидов. Хорнстейн** (Spectrophotofluorometry for pesticide determinations. Hornstein Irwin), J. Agric. and Fond Chem., 1958, 6, № 1, 32—34 (англ.)

Некоторые пестициды дают р-ры, флуоресцирующие в области УФ-света, что может быть использовано для их определения. Измерена длина волны максимума активации и флуоресценции р-ра 1 γ инсектицида в 1 *мл* CH_3OH (I) и в водн. р-ре при pH 1 (0,1 н. H_2SO_4), pH 7 (фосфатный буфер), pH 11 (1 н. NH_4OH) и pH 14 (1 н. NaOH). Дано в-во, $\lambda_{макс}$ в *мμ* для активации, флуоресценции, р-ритель, чувствительность γ/*мл*: гузатион, 312 (250), 380, воды (pH 11,0), 0,007 (0,04); потазан, 320, 385, I, 0,04; варфарин, 320, 385, I, 0,04; пиперонилбутоксид, 292 (248), 318, I, 0,01 (0,05); *н*-пропилизоме, 292 (248), 326, I, 0,01 (0,05); индолилуксусная к-та, 285, 345, вода (pH 7), 0,008; α-нафтилуксусная к-та, 282 (230), 327, вода (pH 11), 0,02 (0,10); α-нафтилацетамид, 286 (230), 327, вода (pH 11), 0,02 (0,14). ДДТ, ТДЕ, метоксихлор, 2,4-дихлор-, 2,4,5-трихлор- и *п*-хлорфеноксиуксусная к-ты, диазинон, ротенон, арамит, изомеры ГХЦГ, токсафен, альдрин, дильдрин, хлордан и гептахлор в конц-ии 1 γ/*мл* не дают флуоресцирующих р-ров. К. Швецова-Шиловская

71829. **Разделение смесей *бис*-(бутенилен-2′)-2,3,4,5-тетрагидрофурфураля и соответствующих спирта и кислоты методом хроматографии на бумаге. Митчелл** (Separation and differentiation of mixtures of 2,3,4,5 — bis(Δ^2-butenylene) tetrahydrofurfural, its alcohol, and its acid, by paper chromatography. Mitchell Lloyd C.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 10, 748—749 (англ.)

При разделении *бис*-(бутенилен-2′)-2,3,4,5-тетрагидрофурфураля (I); -фурфурилового спирта (II) и -фурфуриловой к-ты (III) в качестве неподвижного р-рителя применяли 20%-ный р-р диметилформамида в эфире, а в качестве подвижного р-рителя — октан. Хромогенным агентом служила смесь двух р-ров (р-р 1 *г* периодата К в 100 *мл* воды и р-р 1 *г* $KMnO_4$ и 2 *г* Na_2CO_3 в 100 *мл* воды), которые смешивались непосредственно перед опрыскиванием в соотношении 4 : 1. Значение R_f в среднем составляет для I, II и III 0,83, 0,44 и 0,07 соответственно. Л. Вольфсон

71830. **Эффективность бордосской жидкости, приготовленной с различным соотношением компонентов, в борьбе против пятнистости и фитофторы томатов при испытании в оранжерее. Мак-Каллан** (Effictiveness of various formulations of bordeaux mixture in controlling early and late blights of tomato in greenhouse tests. McCallan S. E. A.), Contribs Boyce Thompson Inst., 1957, 19, № 2, 157—167 (англ.)

Против *Alternaria solani* (Ell. и Mart) *Jones* и *Grout* и *Phytophthora infestans* (Mont.) D. B. испытаны бордосские смеси: свежеприготовленная (I) и приготовленная за 24 часа до употребления (II). Препараты имели следующие составы: (—10—10—100) (А), (10—4—100) (Б), (10—3,2—100) (В), А + 0,025%-ного тритона X 114 + 2% маракарба NC (Г). Их применяли из расчета 0,32—1,60 *мг* Cu на 100 *см*² листовой поверхности томатов. Опыт включал варианты с дождеванием (Д) (2,54 *см*) обработанных препаратом растений и без Д. IB и IIB дали лучший эффект в борьбе с обеими болезнями, чем IА, Б, Г и IIА, Б, Г при Д и без Д. Малая эффективность IА при Д объясняется способностью I при этом соотношении компонентов образовывать крупные сферич. кристаллы, которые легко смывались при Д. С другой стороны, у IБ и В образуются микрокристаллы, хорошо прилипающие к листве и с трудом смывающиеся при Д. Н. Голышин

71831. **Новейшие успехи в борьбе с паршой яблонь. Хаттон** (Some recent developments in black spot control. Hutton K. E.), Agric. Gaz. N. S. Wales, 1957, 68, № 10, 535—537 (англ.)

Обзор. Хороший эффект в борьбе с паршой яблонь достигается однократным искореняющим опрыскиванием фенилмеркурхлоридом в конц-ии 0,1%. Обработка производится осенью после сбора урожая. Н. Голышин

71832. **Изучение метода смесей спор и метода с зарыванием в почву при определении устойчивости к воздействию мучнисторосянистых грибов на ткани, покрытые винилпластиком. Баскин, Каплан** (A study of mixed — spore culture and soil — burial procedures in determining mildew resistance of vinyl coated fabrics. Baskin A. David, Kaplan

Arthur M.), Appl. Microbiol., 1956, 4, № 6, 288—293 (англ.)

В борьбе с разрушением микроорганизмами (М) (*Penicillium piscarium, P. luteum, Aspergillus flavus, A. niger* и *Trichoderma viride*) винилпластового покрытия (ВП) на хлопчатобумажных тканях (Т), холсте, парусине, сатине применяли 8-оксихинолят Cu (I) и I + дифенилмеркурацетат (II). После 3-недельной экспозиции в питательной среде со смесью спор и 2-недельной выдержке в почве при 30° и 85%-ной относительной влажности образцы тканей промывали, сушили при 23° и определяли сопротивление на разрыв с помощью прибора Скотта и прочность на изгиб с помощью прибора Кларка. Лучшей устойчивостью к воздействию М обладали Т, покрытые ВП с добавками I + II (1,0 + 0,5% от веса ВП), и Т, которые перед ее покрытием ВП обрабатывали I. Н. Голышин

71833. Предупреждение красновато-коричневой окраски цитрусовых плодов во Флориде препаратом цинеб. Фишер (Control of citrus frut russet in Florida with zineb. Fisher Fran. E.), Phytopathology, 1957, 47, № 7, 433—437 (англ.)

Для борьбы с красновато-коричневой окраской цитрусовых плодов долго применяли серу, полагая, что эту окраску вызывает ржавчинный клещ *Phyllocoptruta oleivora* (Aschun.). Однократным опрыскиванием деревьев в июле или начале августа препаратом цинеб (дитиокарбамат цинка) в конц-ии 295—590 *г* на 379 *л* достигли получения 95—100% неповрежденных плодов нормальной окраски. Хотя цинеб подавляет размножение клещей, возможно, что красновато-коричневую окраску вызывает грибок *Cladosporium brunneo-atrum* Mc. Asp. А. Кононов

71834. Нормы и сроки внесения фунгицидов в почву. Крам, Ваартая (Rate and timing of fungicidal soil treatments. Cram W. H., Vaartaja O.), Phytopathology, 1957, 47, № 3, 169—173 (англ.)

Внесение в почву ортоцида-75 (75%-ный каптан) (I) и терзана (75%-ный тирам) (II) в дозе 11,2—56,0 *кг/га* увеличивает всхожесть семян и снижает поражаемость всходов древесных пород *Picea pungens* Engelm., *Pinus sylvestris* L., *Caragana arborescens* Lam. грибами *Rhizoctonia solani* Kühn. и *Pythium* sp. Кол-во патогенных организмов в почве значительно снижалось при низких дозах и приближалось к нулю при высоких дозах I и II. Лучший эффект получен с II при начальном внесении в почву в дозе 64,5 *кг/га* и последующем — в дозе 11,2 *кг/га* с интервалом 7—14 дней. На почвенных сапрофитов и бактерий I и II не оказывали токсич. действия. Н. Голышин

71835. Испытание нового препарата каратана в борьбе против мучнистой росы табака в тепличных и полевых условиях. Марчелли (Un nuovo prodotto per la lotta contro o'lidio del tabacco: il Karathane prime esperienze di lotta in serra ed in campo. Marcelli E.), Tabacco, 1957, 61, № 684, 262—269 (итал.; рез. англ.)

Хороший эффект в борьбе с мучнистой росой табака в оранжерее давал каратан (I) в конц-ии 0,06, 0,12 и 0,18% при 5-кратном опрыскивании растений. I в миним. конц-ии превосходил по эффективности ширлан (25%-ный салициланилид), взятый в конц-ии 0,8%, и сохранял обработанные им растения свободными от инфекции в течение 2 недель, при конц-иях I 0,12—0,18% этот период увеличивался до 3 недель. Полевые испытания подтвердили результаты, полученные в оранжерее. Обработка I табака не влияет на его аромат и вкусовые качества. Н. Голышин

71836. Опрыскивание косточковых. Различия в действии фунгицидов. Хаттон (Spraying stone fruits. Varying effects of fungicides. Hutton K. E.), N. Z. Gardener, 1958, 14, № 5, 333—335 (англ.)

Применение бордосской жидкости (I) (10—10—100) и хлорокиси Cu (II) на миндале (М), черешне (Ч), персиках (П), сливе (С) и черносливе (ЧС) в период покоя не вызывает повреждения растений. Препараты S (III) не повреждают М, но при высокой т-ре наблюдаются ожоги листвы. I — III и каптан (IV) фитоцидны для абрикоса (А) при опрыскивании в вегетационный период; цирам (V), при использовании в засушливых районах, и тирам (VI) не повреждают плодов и листвы А. На Ч I (3—3—100) при обработке в вегетационный период не фитоцидна. ИСО (VII) (1—100) не повреждает Ч при обработке задолго до уборки на равнинных участках. I и II на П в вегетационный период вызывают сильные ожоги, исключая орошаемые районы, где I (2—2—100) не фитоцидна для консервных разновидностей П, если применялась вслед за орошением. VII (1—20) убивает почки при опрыскивании П в период набухания почек на ранних сортах в прибрежных районах, не вызывая повреждение на средне- и позднеспелых. У ранних сортов П VII (1—160) в вегетационный период вызывает дефолиацию. VII (1—160) и (1—80) на равнинных участках не фитоциден для всех неопушенных и опушенных разновидностей П. Молотая S не повреждает П, если т-ра воздуха ⩽ 37—38°. IV вызывает легкую рыжевато-бурую окраску кожицы плодов П, I (2—2—100) не токсичен для европейской С в удаленных от моря и равнинных областях, но повреждает ЧС и в прибрежных районах С. VII фитоциден для ранних сортов С и ЧС в прибрежных районах. В других районах VII (1—160), (1—100) и (1—80) не повреждает С и ЧС при прохладной погоде. Нет данных о фитотоксичности органич. фунгицидов для М, Ч, С, ЧС. Н. Голышин

71837. Определение остатков ртути в обработанных растениях. I. Помидоры. Бейдас, Хиггонс (Mercury residues in sprayed crops. I. Tomatoes. Beidas A. S., Higgons D. J.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 10, 597—600 (англ.)

Кол-во Hg (I) в помидорах (П), обработанных аэрозолями 0,2%-ного р-ра фенилмеркурхлорида в $(CH_3)_2CO$, достигает в отдельных случаях 0,5 *мг/кг*. На 3-й день после обработки I распределяется в П следующим образом: в пульпе 50%, в кожуре 20%, на поверхности 12%. Изучение распределения остатков I в П проводили обработкой 100 *г* П, снятой кожуры и остатка пульпы горячим 3 н. р-ром HNO_3 (II), горячей водой и снова 3 н. р-ром II. Для определения общего кол-ва I мацерируют 500 *г* П и из них берут 100 *г* для анализа. Р-р образца после мокрого окисления и доведения содержания HNO_3 до 1 н. прибавлением NH_4OH помещают в делительную воронку (ДВ) емк. 250 *мл* и добавляют 0,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ (III). I экстрагируют дважды по 5 *мл* р-ра дитизона (IV) (10 *мг* IV в 200 *мл* CCl_4) взбалтыванием в течение 30 сек. Р-ры в IV- помещают в ДВ емк. 150 *мл* и экстрагируют дважды 20 *мл* 1,0 н. р-ра H_2SO_4 и 5 *мл* 0,1 н. р-ра $KMnO_4$ при энергичном взбалтывании в течение 1 мин. Слой IV отбрасывают, а водн. слой промывают 10 *мл* IV, обесцвечивают добавлением нескольких кристаллов $NaNO_2$, прибавляют 0,5 *г* III и 3 *мл* 33%-ной CH_3COOH и титруют р-ром IV (50 *мг* IV в 100 *мл* $CHCl_3$), из них берут 5 *мл* и растворяют перед определением в 250 *мл* $CHCl_3$. В конце ведут титрование, добавляя по 0,2 *мл* р-ра, встряхивают ДВ в течение 30 сек. после каждой добавленной порции и отбрасывают слой $CHCl_3$, окрашенный в желто-оранжевый цвет. Титрование продолжают до зеленой окраски слоя $CHCl_3$. Титр р-ра IV для титрования устанавливают титрованием р-ром, содержащим стандартное кол-во I, примерно эквивалентное тому, которое содержится в исследуемом экстракте. Необходимо проводить холостой опыт. Л. Вольфсон

71838. Опыты с арборицидами на Северном Борнео. Николсон (Arboricide trials in North Borneo. Nicholson D. I.), Malayan Forester, 1958, 21, № 1, 17—21 (англ.)

Арборициды (содержание компонентов указано в пересчете на свободную к-ту): Kilbush (смесь бутиловых эфиров 2,4-Д и 2,4,5-Т, 50 и 25%), Kilsure (*н*-бутиловый эфир 2,4-Д, 78—80%), Kilbest (*н*- и *изо*-бутиловый эфир 2,4,5-Т, 79—81%), а также смесь двух последних препаратов, взятых в отношении 2 : 1, уничтожали деревья при опрыскивании оснований стволов 4%-ными р-рами. 100%-ную гибель деревьев вызывало внесение арборицидов в кольцевые насечки на стволах. Л. Стонов

71839. Выбор лучших гербицидов для злаков. Фрайер (Choosing the best herbicides for cereals. Fryer J. D.), Agriculture (Engl.), 1958, 64, № 12, 585—592 (англ.)

Из новых гербицидов α-(4-хлор-2-метилфенокси)-пропионовая к-та хорошо поражает подмаренник цепкий и куросленник и может быть применена до фазы 5 листьев с меньшим риском для злаков. $ClCH_2COONa$ (I) хорошо поражает подмаренник цепкий. На посевах озимых злаков он вносится весной во время кущения, на яровых — в фазе 4 листьев. Большое число сорняков, в том числе подмаренник цепкий и дрёму белую, уничтожает гербицид CP-1815 (смесь 2М-4Х и 2,3,6-трихлорбензойной к-ты). В отношении куросленника он менее эффективен, чем I, но вызывает стойкое пресечение роста сорняков, предотвращая их цветение. 2-метил-4-хлор- (II) и 2,5-дихлорфеноксимасляная (III) к-ты применяют на злаках с подсевом бобовых. II мало токсичен для злаков даже в ранние фазы роста. II и III мало эффективны против дикой горчицы и дикой редьки, поэтому к ним добавляют небольшие кол-ва 2,4-Д и 2М-4Х. Л. Стонов

71840. Исследования в области гербицидов. I. 2-(замещенные амино)-4,6-дихлор-1,3,5-триазины. Копман, Дамс (Investigations on herbicides I. 2-(substituted amino)-4,6-dichloro-1,3,5-triazines. Koopman H., Daams J.), Recueil trav. chim., 1958, 77, № 3, 235—240 (англ.)

Взаимодействием хлористого циануpа (в водн. суспензии или ацетоновом р-ре) с аминами при 0—5° в присутствии акцептора к-ты синтезирован ряд соединений типа 2-Х-4,6-дихлор-1,3,5-триазина (где Х — алкил- или диалкиламиногруппа, которая, в свою очередь, может быть замещена), для которых изучена зависимость гербицидной активности (ГА) от характера Х. Полученные соединения (даны Х, выход в %, т. пл. в °С или т. кип. °С/*мм*, р-ритель при перекристаллизации): NH_2, 88, 233.5—235.5, диоксан; $NHCH_3$, 69, 158—159°, бзл. + петр. эфир, NHC_2H_5, 48, 104—105, петр. эфир. $NHCH_2CH{=}CH_2$, 88 (неочищ.) 70,5—72, петр. эфир; $NHCH(CH_3)_2$ (I) 88, 37—40, петр. эфир, 155—156/13; $NH(CH_2)_2CH_3$, 52 (неочищ.), 70—71, бензол; $NH(CH_2)_3CH_3$ (II), 78, 51—52, петр. эфир; $NHCH_2CH(CH_3)_2$, 69 (неочищ.), 95,5—96,5, петр. эфир; $NHC(CH_3)_3$, 69, (неочищ.), 130,5—131,5, петр. эфир; $NHC(CH_3)_3$, 69 (неочищ.), 130,5—131,5, петр. эфир; $NHCH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_3$ (III), 90, 54,5—55, петр. эфир, 114—118/0.04; $NH(CH_2)_6CH_3$, 99 (неочищ.), 55—56, петр. эфир; $NHCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3$ 86 (неочищ.), 144/0,01; $NH(CH_2)_2CH_3$, 98 (неочищ.), 56—57, петр. эфир; $NH(CH_2)_{11}CH_3$, 94 (неочищ.), 62—63, гептан; $N(CH_3)_2$ 75, 119—120, петр. эфир; $N(C_2H_5)_2$, 64, 78—79, бензол; $N[(CH_2)_2CH_3]_2$, 74, 56—57, петр. эфир; $N[CH(CH_3)_2]_2$, 17, 102—103, петр. эфир; $N[(CH_2)_3CH_3]_2$, 67 (неочищ.), 107/0,07; $N[(CH_2)_5CH_3]_2$ 45, 31,5—32,5°, петр. эфир; $NCH_2CH_2OCH_2CH_2$ (цикл), 60, 157—158, бензол; $NHCH_2COOC_2H_5$, 61, 85—86, бензол; $NH(CH_2)_3OCH_3$, 73, 75—76, бензол — петр. эфир; $NH(CH_2)_3OCH(CH_3)_2$, 87; 41—42, петр. эфир; $NH(CH_2)_5COOC_2H_5$, 47, 81—82,5, бензол — петр. эфир. Алкиламиносоединения более активны, чем диалкиламино; наибольшая ГА отмечена у соединений с 3—6 атомами С в алкильной цепи, в частности у I, II и III. При введении в алкильную группу COOR или OR ГА полностью или почти полностью утрачивается. Г. Швиндлерман

71841. Использование дефолиантов для подсушки гречихи в поле и новый метод химического определения рутина. Брейха, Горак (Use of defoliants for drying buckwheat in the field and a new method for the chemical determination of rutin. Brejcha V., Horák P.), Nature, 1958, 181, № 4607, 505—506 (англ.)

Гречиху (*Fagopyrum sagittatum* Gilib.) в период полного цветения опрыскивали одним из следующих р-ров: хлорат Na (I) (0,1, 1,0 и 2,0%), динитрокрезолят Na (1%), пентахлорфенолят Na (10%). Наилучшее высушивание листьев, стеблей и цветов вызывал I в конц-ии 1%. Установлено, что дефолианты вызывают изменение содержания рутина (II) в листьях. Новый метод определения II после его хроматографич. отделения основан на цветной р-ции II с солями диазония. В. Лившиц

71842 П. Родентицидные составы, содержащие натриевую соль варфарина. Линк (Warfarin sodium rodenticidal composition. Link Karl Paul) [Wisconsin Alumni Research Foundation]. Пат. США 2783177, 26.02.57

Для приготовления водн. родентицидных приманок (РП) предлагаются составы, состоящие из не содержащего водонерастворимых примесей песка (П) с размером частиц 20—50 меш, покрытого слоем Na-соли 3-(α-ацетонилбензил)-4-оксикумарина (I) в таком кол-ве, чтобы состав содержал 0,1—10 вес.% варфарина (II). Р-р I не должен содержать свободной щелочи. Слой I прочно удерживается сухим II и легко переходит в р-р при соприкосновении с водой. Из составов можно готовить приманки, содержащие 0,025—5,0% II. Не рекомендуется прибавлять в приманки сахар; в небольших кол-вах можно прибавлять NaCl (0,055%), глицерин, сорбит, манчит, сахарин, краски. Противоядием для II является витамин K. Во избежание затрат на перевозку песка можно готовить концентраты с диатомовой землей (ДЗ), фильтрующими средствами (суперцел, целит, диамит, асбест), древесной целлюлозой, эфирами водонерастворимой целлюлозы и т. п. Концентраты на месте разбавляют песком. Р-ром II можно также пропитывать целлюлозные брикеты (ЦБ). Для получения исходного р-ра I к р-ру 32,4 *г* 97%-ного NaOH в 865 *мл* дистил. воды прибавляют 250 *г* чистого без запаха II, перемешивают 10 мин. до pH 8,0, добавляют еще 5 *г* II и фильтруют. Фильтрат содержит 23,4 вес.% I или 21,8 вес.% II. Аналогично из 64,960 *г* х. ч. NaOH, 500 *мл* воды и 505 *г* II получают р-р I, который при разбавлении 1 *л* воды содержит > 50% II. При приготовлении р-ра I берут избыток II, так как в присутствии свободной щелочи II разлагается. Примеры РП. 1. Около 994,91 *г* чистого промытого II с диаметром частиц 0,84—0,59 *мм* высушивают при 95—100°, охлаждают, прибавляют при перемешивании 20,0 *мл* 21,8%-ного р-ра I, сушат 3 часа при 50—60° и растирают. Полученный продукт содержит 5,09 *г* II или 0,5 вес.% II. 9,5 *г* продукта, содержащего 47,5 *мг* II, прибавили к 946,4 *мл* воды при перемешивании; полученный р-р содержал II 0,05 *мг/мл*. 2. Из 938,82 *г* II (диаметр частиц 0,42—0,84 *мм*) и 20,0 *мл* 43,6%-ного р-ра I аналогично получен сухой продукт, содержащий 1% II. 3. Из 19 *г* II (диаметр частиц 0,59—0,84 *мм*) и 2 *мл* 50%-ного р-ра

I получен продукт, содержащий 5% I. 4. 1800 *г* (диаметр частиц 0,3—0,84 *мм*) обрабатывают 400 *мл* 50%-ного р-ра I в закрытом смесителе. После сушки получен продукт, содержащий 10 вес.% I. 5. Аналогично из 999 *г* II и 10 *мл* 10%-ного р-ра I получен продукт, содержащий 0,1% II. 6. К 20 *г* сухой ДЗ прибавляют при перемешивании 20,0 *мл* 21,8%-ного р-ра II, сушат 4—6 час. при 50°, прибавляют к II из расчета 2,51 *г* концентрата на 95 *г* II. Состав, содержащий 0,251 *г* смеси II + ДЗ и 9,5 *г* II, при растворении в 946,4 *мл* воды дает р-р, содержащий 0,05 *мг/мл* II. 7. II наносят на одну сторону ЦБ при помощи водн. р-ра жидкого стекла (ЖС), сушат теплым воздухом, наносят на другую сторону р-р II, сушат и получают состав, содержащий 0,5 ЦБ, 0,10 *г* ЖС, 0,5 *г* II и 0,051 *г* I. При растворении таких составов выделяется свободный II за счет изменения pH ЖС.

К. Швецова-Шиловская

71843 П. Способ приготовления ядов для крыс. (Procédé pour la fabrication des raticides) [Michel-Henri-Marcel Renaud]. Франц. пат. 1130497, 6.02.57

Для защиты продуктов питания, фуража и т. п. от крыс применяют приманки, приготовленные смешением при 45—63° продуктов питания с расплавленными высокомолекулярными углеводородами и известными средствами против крыс. Можно добавлять вкусовые в-ва.

К. Бокарев

71844 П. Процесс приготовления гексахлорциклогексана, обогащенного γ-изомером. Пехукас, Гун (Procédé de préparation d'hexachlorure de benzène riche en isomère gamma. Pechukas Alphonse, Kung Frederick E.) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Швейц. пат. 319572, 15.04.57

ГХЦГ, обогащенный γ-изомером, получают при р-ции р-ра C_6H_6 и Cl_2 в устойчивых к действию Cl_2 фтор- и хлоруглеводородах при освещении актиничным светом или в присутствии перекисей. Конц-ию Cl_2 поддерживают в пределах 0,005—2% от кол-ва смеси в течение ≥50% времени хлорирования, а т-ру ниже т-ры замерзания C_6H_6, лучше ниже 0°, но выше т-ры замерзания смеси. Кол-во р-рителя должно быть таким, чтобы реакционная смесь находилась в жидком состоянии (10—99% смеси, лучше 30—95%). В качестве перекисей рекомендуются перекиси дикарбонатов ROCOOOCOOR, получаемые р-цией Na_2O_2 с хлоругольными эфирами при 0—10°, и применяют их в конц-ии 0,1—1% по весу C_6H_6. Лучшие результаты получают, поддерживая конц-ию Cl_2 < 1% в течение ≥ 50%, лучше 50—75% времени хлорирования и даже > 90%. ГХЦГ выделяют из смеси, после того как прохлорируют 10—20% C_6H_6, однако можно продолжать хлорирование до вступления в р-цию 90—95% C_6H_6. В этом случае поддерживают конц-ию Cl_2 в пределах 0,005—2%, пока не прореагирует 50—60% C_6H_6, после чего ее повышают до 3—10%. Во время р-ции смесь должна быть изолирована от наружной атмосферы, O_2 и других примесей, для чего в реактор пропускают CO_2 или другой инертный газ. Пример. В р-р 130 *г* C_6H_6 в CCl_4, содержащий 83% CCl_4, охлажд. до —15° и освещаемый лампой, пропускают 75 мин. Cl_2 со скоростью 0,6 *г/мин* и N со скоростью 0,05—0,1 *моль/час*. Р-ритель и избыток C_6H_6 отгоняют и остаток ГХЦГ нагревают 10 мин. при 140—150°/10 *мм*. Выход ГХЦГ, содержащего 16—18% γ-изомера, 94—97%.

К. Бокарев

71845 П. Обогащение ГХЦГ γ-изомером. Калинґарт (Enhancement of gamma benzene hexachloride content. Calingaert George) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2773103, 4.12.56

ГХЦГ с повышенным содержанием γ-ГХЦГ (I) получают при частичном растворении технич. ГХЦГ (II), полученного аддитивным хлорированием C_6H_6 (III) в подходящем р-рителе. К последним относятся: низшие алифатич. спирты, III, $C_6Cl_3H_3$ (IV), низшие алифатич. ацетаты и эфиры. Р-ритель применяют в кол-ве, достаточном для почти полного растворения I. Из р-ра выделяют кристаллич. продукт с повышенным содержанием II. Оставшийся маточный р-р и нерастворившуюся часть II возвращают в процесс. 30 ч. Cl_2 и 10 ч. свежего III выдерживают при 50° в реакторе при освещении флуоресцентными лампами. Продукты р-ции пропускают через скруббер и выделяют в испарителе 90 ч. III, который возвращается в реактор, и 40 ч. II, содержащего 12% I. К 40 ч. полученного II добавляют 10 ч. свежего CH_3OH и смесь выдерживают в экстракторе при 20°. Остаток II (42 ч.), после удаления основного кол-ва II, подвергают дегидрохлорированию при 280° в присутствии $FeCl_3$ (катализатор) и после ректификации получают 24 ч. 97%-ного IV. Непрореагировавший II возвращают на дегидрохлорирование. Р-р 60%-ного исходного кол-ва I помещают в испаритель при 90°. Последующая кристаллизация и фильтрование дают 2 ч. 99%-ного I. 70 ч. р-рителя из испарителя возвращают в экстрактор. Приведена схема процесса обогащения.

Л. Вольфсон

71846 П. Очистка ГХЦГ. Крагг, Данн (Refinement of benzene hexachloride. Cragg Hoyt J., Dunn James H.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2760995, 28.08.56

Процесс произ-ва ГХЦГ с повышенным содержанием γ-ГХЦГ (I) заключается в частичном растворении технич. ГХЦГ (II) в низших алифатич. спиртах, содержащих 1—4 атома С, отделении полученного р-ра от нерастворившегося остатка и кристаллизации продукта, содержащего повышенное кол-во I. 40—95% маточного р-ра после кристаллизации возвращается в цикл, на стадию растворения II. Кол-во маточного р-ра, подлежащего возвращению в цикл, определяется ур-нием: $y = -0{,}014 + 0{,}1546/(1{,}378 - X)$, где y — кол-во рециркулируемого р-ра, сбрасываемого в единицу времени на кол-во свежего II, подаваемого в единицу времени; X — уд. вес маточного р-ра. Кол-во р-рителя ко всему II составляет от 1,5/1 до 2,5/1 и от 2,6/1 до 5,0/1 на подаваемый II. Рекомендуемые т-ры экстракции 10—35°, а кристаллизации I 0—40°. В экстрактор, снабженный мешалкой, подают II, содержащий 12,2% I, со скоростью 100 ч. в 1 час и CH_3OH (III) со скоростью 300 ч. в 1 час. Экстракцию ведут 2 часа при 15°, за этот период достигается равновесное распределение изомеров II между жидкой и твердой фазой. Остаток нерастворенного II и р-р в III непрерывно удаляют из экстрактора и передают на центрифугу. Твердый остаток выгружают из центрифуги, а р-р поступает в испаритель. Остаток после отгонки 60% III передают в кристаллизатор и охлаждают 2 часа до 15°, после чего центрифугируют. Остаток содержит высокообогащенный I продукт. 75 ч. фильтрата возвращают на экстракцию, а 25 ч. сбрасывают. Фракция, обогащенная I, получается со скоростью 11 ч. в 1 час и содержит 92% I. Выход I 83%. Если провести процесс аналогичным образом, но отбросить весь фильтрат после второго центрифугирования, то выход I из II с содержанием 12,5% I составляет 37%, причем содержание I в высокообогащенной фракции составляет 73%. При возвращении всего маточного р-ра в цикл, из II (13,6% I) удается извлечь 49% I, причем его содержание в высокообогащенной фракции составляет 76%. В другом примере II, содержащий 13,1% I, обрабатывали, как описано выше. Уд. вес рециркулируемого р-ра составлял 0,990—1,080. Извлечено 67% I в виде 90%-ного концентрата.

Л. Вольфсон

71847 П. Получение хлорзамещенных полициклических спиртов. Фектер, Клейман, Голдман (Production of chlorinated polycyclic alcohols. Fechter Henry G., Kleiman Morton, Goldman

Arthur) [Velsicol Chemical Corp.]. Пат. США 2750396, 12.06.56

2 изомерных хлоргидрина 4,5,6,7,8,8-гексахлор-4,7-эндометилен-3а,4,7,7а-тетрагидроиндена общей ф-лы (I), где X — H, получены р-цией хлордена (II) с *трет*-бутилгипохлоритом (III) в присутствии органич. к-ты с 2—14 атомами C с последующим гидролизом образующегося сложного эфира. Смесь 60 *мл* лед. CH_3COOH и 17 *г* II нагревали до 75°, после чего к ней за 15 мин. прибавляли 11 *г* III. Смесь перемешивали 45 мин., охлаждали, кристаллич. в-во отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Т-ра плавления ацетата I (IV) 164—166° (из C_6H_6). 2 *г* IV и 25 *г* CH_3OH, насыщали сухим HCl-газом, нагревали 2 часа с обратным холодильником, после чего избыток V отгоняли. Остаток растворяли в эфире и промывали водой и р-ром $NaHCO_3$. Эфирный р-р высушивали и р-ритель удаляли выпариванием и в остатке получали I с т. пл. 99—102° (из гептана). Изомерный I (т. пл. 135°) получали из гликоля II и $SOCl_2$. I применяют в качестве инсектицидов для борьбы с насекомыми в быту, напр. с тараканами, а также с с.-х. вредителями. В. Лившиц

71848 П. Получение галоидированных полициклических спиртов. Голдман, Фектер (Production of halogenated polycyclic alcohols. Goldman Arthur, Fechter Henry G.) [Velsicol Chemical Corp.]. Пат. США 2750397, 12.06.56

В качестве новых инсектицидов, эффективных против широкого круга вредителей, предложены 2,3-хлоргидрины 1-галоид-4,5,6,7,8,8-гексахлор-4, 7-эндометилен-3а,4,7,7а-тетрагидроиндена общей ф-лы (I) (см. предыдущий реф.), где X — F, Cl или Br и их эфиры с насыщ. алифатич. карбоновыми к-тами. содержащими <15 атомов C. Эпоксипроизводные этих соединений также являются ценными инсектицидами. I могут быть получены р-цией соответствующего 1-галоид-4,5,6,7,8,8-гексахлор-4,7- эндометилен- 3а,4,7,7а-тетрагидроиндена (II) с *трет*-бутилгипохлоритом (III) в присутствии органич. к-т, с последующим гидролизом образующегося при этом эфира. Примеры. 1. 112 *г* II (X — Cl) в 180 *мл* лед. CH_3COOH (IV) нагревают при размешивании до 80° и медленно при 80° прибавляют 38 *мл* III. Затем добавляют еще 38 *мл* III и смесь нагревают еще 2 часа при 75—80°. После охлаждения отфильтровывают кристаллич. ацетат I (X — Cl) (V), т. пл. 233,5—234,0 (из C_6H_6). 43,5 *г* V в 500 *мл* CH_3OH насыщают сухим HCl (газ) и кипятят в течение 2 час. Избыток HCl и образовавшийся метилацетат отгоняют в вакууме и из остатка эфиром выделяют I (X — Cl), т. пл. 153,7—155,0° (из гексана). 2. 83,5 *г* II (X — Br) и 220 *мл* IV нагревают при размешивании до 75°, медленно добавляют 35,3 *мл* III и нагревание продолжают в течение 5 час. После охлаждения отфильтровывают полученный ацетат I (X — Br) (VI), который омыляют без дальнейшей очистки. 140 *г* VI в 12 *л* CH_3OH насыщают сухим HCl (газ) и кипятят 12 час. Далее обрабатывают, как описано выше. I (X — Br) имеет т. пл. 167° (из C_6H_6). 3. 250 *мл* III медленно добавляют в течение 2 час. к размешиваемой смеси 357 *г* II (X — F) в 600 *мл* IV. Т-ра поднимается с 26 до 32°. Размешивание продолжают 18 час. при 26°. После охлаждения до 10° сливают жидкость, а остаток обрабатывают пентаном. Ацетат I (X — F) (VII) имеет т. пл. 220—221°. 220 *г* VII в 2,5 *л* CH_3OH подкисляют сухим HCl (газ) и кипятят 8 час. Далее обрабатывают, как описано выше. II (X — F) имеет т. пл. 147—149° (из гексана). Исходный II (X — Cl или Br) получают конденсацией гексахлорциклопентадиена с циклопентадиеном с последующим хлорированием (в присутствии фуллеровой земли) и бромированием (в присутствии перекисей). II (X — F) получают взаимодействием II (X — Cl или Br) с фторидом Hg (VIII): 42 *г* II (X — Br) растворяют в 275 *мл* очищ. гексана, добавляют 24 *г* VIII и кипятят 19 час. Затем смесь охлаждают, отфильтровывают от неорганич. солей и упаривают фильтрат. II (X — F) имеет т. пл. 181—182° (из пентана). Л. Вольфсон

71849 П. Способ получения производных цианфосфорной кислоты. Шрадер (Verfahren zur Herstellung von Derivaten der Cyanphosphorsäure. Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 949650, 27.09.56

Соединения ф-лы $BrCH_2CH_2 \cdot OP(O)(CN)X$, где X — RO, ArO, RS, ArS и R′R″N, получают взаимодействием $XPOCH_2CH_2O$ с BrCN. К 27 *г* диметиламида гликольфосфористой к-ты в 300 *мл* сухого эфира прибавляют при 20° 22 *г* BrCN в 100 *мл* эфира и получают 26 *г* β-бромэтилового эфира диметиламида цианфосфорной к-ты (I), т. кип. 131°/2 *мм*. Аналогично получают (указаны: X, т. кип. в °C): C_2H_5O (II), —; $(C_2H_5)_2N$, 145/3; $CH_2CH_2CH_2CH_2N$, 161/2; SCH_3, 119/1; SC_6H_5, —; 2,4-Cl_2-C_6H_3O, 135/2 и 4-ClC_6H_4O, 110/2. I и II обладают сильным инсектицидным действием. А. Грапов

71850 П. Аллетрин и подобные ему инсектициды. Стансбери, Гест (Allethrin and related insecticides. Stansbury Harry A., Guest Howard R.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2768965, 30.10.56

Эфиры 2-алкил-3-метилциклопентен-2-ол-4-онов-1 (I) (где алкил — аллил, циклопентен-2-ил, фурфурил, бензил, бутен-2-ил, металлил или другие ненасыщ. группы, содержащие 3—7 атомов C) и хризантеммонокарбоновой к-ты (II) получают взаимодействием ангидрида II (III) с I при 50—200° (I обычно содержит примеси, реагирующие с хлорангидридом II, в результате чего образуются биологически менее активные в-ва, а III при 50—200° избирательно реагирует только с I). Полученную смесь промывают разб. р-ром щелочи, чтобы удалить II, и отгоняют легколетучие в-ва. III получают нагреванием при 60—200° смеси II с ангидридом низшей алифатич. монокарбоновой к-ты, взятым в 1,1—10-кратном избытке. Примеры. 1. Смесь 226 *г* II и 549 *г* $(CH_3CO)_2O$ (IV) нагревали в перегонной колбе до т-ры жидкости 170° и т-ры погона 133°, затем выдерживали при 4 *мм* и т-ре жидкости 100°. Получено 223 *г* остатка, содержащего 62% чистого III, т. кип. 144°/1 *мм*, d_{20}^{20} 0,971, $n^{30}D$ 1,4863, т-ра замерзания ниже —25°. Выход 90%, считая на II. При обработке промежуточной фракции получено еще 302 *г* III. 2. Смесь 151 *г* II и 48 *г* IV перегоняли, поддерживая т-ру в жидкости 170—175°, т-ра погона изменялась с 115 до 135°. Собрано 215 *г* дистиллята, содержащего 108 *г* III, выход 83%. 3. Смесь 318 *г* II и 204 *г* IV перегоняли при т-ре жидкости 220° и т-ре погона 119° в течение 40 мин. Погон перегоняли и получали 290 *г* 94,2%-ного III, выход 91%. 4. III получают из II и IV непрерывно на колонке; CH_3CO_2H отгоняется через верх колонки, а технич. III стекает вниз. Время контакта 12 мин., т-ра внутри колонки 188°, выход 97%. 5. Смесь 1162 *г* 94,3%-ного IV, содержащего 3,4% II, 567 *г* 2-аллил-3-метилциклопентен-2-ол-4-она-1 (V) (89,4%-ной чистоты), содержащего 3,2% 3-оксинонен-8-диона-2,5 (VI) и 885 *г* дибутилового эфира (VII) нагревали 4 часа при 169°; р-р разбавляли 380 *г* VII и промывали 1880 *г* 7,33%-ного р-ра NaOH, затем 1880 *г* 2% NaOH и 1800 *мл* H_2O. Водн. слой экстрагировали 500 *мл* VII, соединяли вытяжки и отгоняли легколету-

тие фракции при т-ре бани 80° при 5 *мм*. От остатка отгоняли легкие фракции с паром и продували азотом для удаления следов легколетучих в-в. Получено 1052 *г* остатка с $n^{30}D$ 1,5025 с содержанием аллетрина (VIII) 90,4%, II 0,28%. Выход 94,8%. Водн. промывной слой перемешивали с 400 *г* изопропилового эфира (IX) и 12 *г* конц. HCl. Полученный эфирный слой, содержащий 0,37% II, и 800 *мл* IX прибавляли к щел. вытяжкам и при перемешивании к смеси прибавляли при 30—40° 458 *г* конц. HCl, отделяли эфирный слой, экстрагировали водн. слой 600 *мл* IX, соединяли вытяжки и перегоняли. Получено 600 *г* 98,4%-ной II. Низкие фракции содержали 8,3 *г* II, в остатке 15 *г* II. Возврат непрореагировавшей II 92,2%. Из выделенной к-ты перегонкой под пониженным давлением получено 353 *г* III и р-цией с IV из него по вышеописанному методу 312 *г* 91,08%-ного VIII, $n^{30}D$ 1,5038. Содержание VIII 91,08%, II 0,08%. Выход на V 96,0%. Из промывных вод выделено 183 *г* II. К смеси III, V и VII можно прибавлять перед кипячением гидрохинон в каталитич. кол-вах. В этом случае не требуется дополнительного разбавления смеси перед промывкой VII. При мол. разгонке получены фракции: 1-я 6,5%, содержит 50% VIII; 2-я 82%, содержит 91% VIII; остаток содержит 77% VIII. 6. Смесь 33 *г* 97%-ного III, 23 *г* VI (66,2%-ного) и 100 *г* VII кипятили 10 час. при 156—159°, промывали 2 раза 250 и 100 *мл* 2%-ного р-ра NaOH, выдерживали масло (88 *г*) при 100°/3 *мм*. Получено 18 *г* остатка с $n^{30}D$ 1,5110 и d_{20}^{20} 1,043, содержащего 9% 2,5-диоксононен-8-ил-3-хризантеммонокарбоксилата (X), 2,3% II, 3,7% III. Выход X 5,6%, считая на VI. 7. К смеси 141 *г* 66,2%-ного VI, 47 *г* сухого C_5H_5N и 250 *г* VII прибавляли по каплям за 30 мин. р-р 95 *г* свежеперегнанного хлорангидрида II в 95 *г* VII при 20—25°, выдерживали при этой т-ре 1 час, отфильтровывали $C_5H_5N \cdot HCl$ (75 *г*) и промывали фильтрат 250 *мл* воды, 250 *мл* 1%-ной HCl, дважды по 250 *мл* 2%-ного р-ра NaOH и 250 *мл* воды. Масло выдерживали при 70°/5 *мм*. Получено 168 *г* в-ва с $n^{30}D$ 1,4800, содержащего 59,1% X, 7,4% II, и 3,6% III. Выход X 62%. При мол. разгонке выделена фракция с т. кип. 78°/0,02 *мм*, $n^{30}D$ 1,4802, содержащая 78,5% X, 1,5% II. 4,9% III. К. Швецова-Шиловская

71851 П. Процесс получения 2,5-дикетононен-8-ола-3. Бавли, Шрейбер (Process for manufacture of 2.5-diketo-8-nonen-3-ol. Bavley Abraham, Schreiber Eric C.) [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2768967, 30.10.56

2,5-дикетононен-8-ол-3 (I), являющийся промежуточным продуктом для синтеза аллетрина, получают, исходя из легко доступных эфира (эфирная группа содержит > 5 атомов C), соли или свободной ацетондикарбоновой к-ты (II). Из эфира II и $CH_2{=}CHCH_2X$, где X — Cl или Br, в присутствии щел. конденсирующих агентов в водн. или безводн. низшем спирте с последующим омылением образующегося моноаллилацетондикарбоксилата водн. р-ром гидроокиси или карбоната щел. металлов и конденсацией, образующейся соли аллилацетондикарбоновой к-ты с пировиноградным альдегидом в присутствии воды при pH 6,5—9,5 получают 1-аллил-2,5-дикето-4-оксигептановую к-ту (III), из которой при подкислении образуется I. К р-ру 23 *г* Na в 5 *л* CH_3OH медленно прибавляют 174 *г* диметилового эфира ацетондикарбоновой к-ты (IV), перемешивают 3 часа при 20°, прибавляют за 1,5 часа р-р 120 *г* бромистого аллила в 800 *мл* CH_3OH, кипятят 18 час., отгоняют р-ритель, растворяют остаток в $CHCl_3$, отфильтровывают NaBr (103 *г*), отгоняют $CHCl_3$ и получают 173 *г* диметилового эфира моноаллилацетондикарбоновой к-ты (V), выход 82%, т. кип. 93—98°/0,5—0,75 *мм*, $n^{25}D$ 1,4553. 10,7 *г* V прибавляют к р-ру 8,5 *г* 88%-ного KOH в 45 *мл* воды при 5° и перемешивают 12 час. После растворения масла смесь нейтрализуют 20%-ным р-ром H_2SO_4 и добавляют 55 *г* 33%-ного водн. р-ра пировиноградного альдегида, pH поддерживают между 7,5—8,0. Перемешивание при 20° продолжают 3 дня. Р-р, содержащий Na-соль III, подкисляют конц. HCl до pH 2,0, насыщают NaCl и экстрагируют многократно эфиром. Получено 2,2 *г* (32%) I, т. кип. 98°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,466. Возврат V 1,1 *г*. По другому варианту к охлажд. р-ру 2,3 *г* Na в 200 *мл* CH_3OH прибавляют 17,4 *г* IV, перемешивают, защищая от влаги и CO_2, и прибавляют за 0,5 час. 23,1 *г* хлористого аллила, кипятят 18 час., обрабатывают, как выше изложено, и получают 11,0 *г* V. К. Швецова-Шиловская

71852 П. Производство гексахлорбензола. Николайсен (Production of hexachlorobenzene. Nicolaisen Bernard H.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2777003, 8.01.57

Гексахлорбензол (I) получают хлорированием C_6H_6 или частично хлорированных бензолов при т-ре 150—200° в присутствии в-в, катализирующих замещение в ядре (Fe и $FeCl_3$). Процесс включает стадии хлорирования и кристаллизации при 100°. Газообразный Cl поступает в зону хлорирования в кол-ве, достаточном для получения 20—50% I от веса хлорированных бензолов, выходящих из зоны хлорирования. I после кристаллизации отделяют на центрифуге, а маточный р-р возвращают в цикл. Приведены примерные составы (в вес. %): исходного продукта — 1,2,4-$C_6H_3Cl_3$ 71, 1,2,3-$C_6H_3Cl_3$ 26, 1,2,4,5-$C_6H_2Cl_4$ (II) 1,5, 1,2,3,4-$C_6H_2Cl_4$ (III) 1,5; продукта хлорирования — III 16, II 19, C_6Cl_5H (IV) 36, I, 29; кристаллич. продукта после центрифугирования при 100° — IV 3,5, I 96,5; маточного р-ра — III 24, II 26, IV 42, I 7.

Л. Вольфсон

71853 П. Пестициды и дезинфектанты. Конц, Зеринг (Schädlingsbekämpfungs- und Desinfektionsmittel. Konz Wilhelm, Sehring Richard) [C. H. Boehringer Sohn]. Пат. ФРГ 1009420, 14.11.57

Соединения общей ф-лы $C_6Cl_5OCH(R')CON(HgR'')$-XR''' (I), где R′ — H или алкил с 1—4 атомами C, R″ — алкил с 1—5 атомами C, R‴ — циклич. радикал (C_6H_5, $C_{10}H_7$, пиридил, хинолил), который может иметь в качестве заместителей атомы галоидов или алкилы с 1—3 атомами C, X—SO_2- или CO-группы, применяют в качестве средств защиты растений и дезинфектантов в виде водн. суспензий и дустов. I нерастворимы в воде, к-тах и щелочах, трудно растворимы в органич. р-рителях. Приведены примеры получения I. 342 *г* $C_6Cl_5OCH_2COCl$ нагревают с 191 *г* *n*-$ClC_6H_4SO_2NH_2$ при 160° до прекращения выделения HCl (газ) (4—6 час.) и получают *n*-$ClC_6H_4SO_2$-$NHCOCH_2OC_6Cl_5$ (II), выход 85%, т. пл. 202° (из сп.). После 12 час. кипячения 99,6 *г* II с 51,6 *г* $(C_2H_5)_2Hg$ (III) в 250 *мл* толуола выделяют N-этилмеркур-II, выход 90%, т. пл. 221—222°. Аналогично получают N-изопропилмеркур-II, выход 85%, т. пл. 209° и *n*-$C_6Cl_5OCH_2CON(C_2H_5Hg)SO_2C_6H_2Cl_3$-2,4,6, выход 78%, т. пл. 217°. При нагревании 31 *г* $C_6Cl_5OCH_2CONH_2$ с 14 *г* C_6H_5COCl (100°, 8 час.) образуется $C_6Cl_5OCH_2CONH$-COC_6H_5 с выходом 73%, из которого кипячением 6 час. с III получают его N-этилмеркурпроизводное. Для защиты томатов от *Phytophthora infestans* и *Alternaria solani* их опрыскивают суспензией в 100 *л* воды 50—100 *г* конц. порошков, содержащих (в %): I 10 + каолина 60 + метилцеллюлозы (МЦ) 16 + + Na_2SO_4 10 + смачивателя (диалкилнафтилсульфоната) 4 или I 10 + S 10 + МЦ 16 + каолина 50 + Na_2SO_4 10 + смачивателя 4. 10-кратное увеличение конц-ии I не вызывает повреждения бобов, томатов, салата и огурцов. Внесение I в почву в конц-ии 0,00125% подавляет *A. solani, A. tenuis, Botrytis cinerea, Fusarium*

nivale, F. oxysporum, Monilia fructigena, Phoma lingam и *Venturia inaequalus.* Для протравливания семян для защиты от *Tilletia tritici* применяют 10%-ный дуст I на каолине при норме расхода 300 *г* дуста на 100 *кг* семян. А. Грапов

71854 П. **Получение тиоформамидов. Стронг** (Preparation of thioformamides. Strong James S.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2765313, 2.10.56

Описан способ получения N-замещ. тиоформамидов, HCSNRR′ (I), основанный на взаимодействии первичных и вторичных аминов с H_2S и HCN при т-ре от −15° до 125° в присутствии инертного органич. р-рителя. К охлажд. до <25° р-ру 135 *г* $(CH_3)_2NH$ в 240 *г* CH_3OH, полученному при т-ре <40°, прибавляют 81 *г* HCN и пропускают H_2S до привеса 240 *г*. Смесь оставляют на 72 часа, кипятят до удаления летучих компонентов и упаривают, получают N,N-диметилтиоформамид, где R = R′ = CH_3, выход 225 *г*, т. кип. 105—108°/13 *мм*. В условиях, близких к описанным выше, получены также $HCSNH(CH_2)_6NHSCH$, т. пл. 118—120° (из водн. CH_3OH), и следующие I [указаны R, R′ (или NRR′), т. кип. в °С/*мм*]: H, CH_3, 141—144/27—30; H, C_2H_5, 125—140/33; H, *н*-C_4H_9, 160—172/25; *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 169—173/20; H, *трет*-C_4H_9, —, т. пл. 124—125°; H, *трет*-C_8H_{17}, —, т. пл. 58—60; H, $CH_2 = CHCH_2$, 110—130/1; пиперидил, 145—150/15; пирролидил, 133—139/10; морфолил, 160—170/20—25; H, C_6H_5, —, т. пл. 137—139°; H, C_6H_{11}, 124—126/8; H, $NH_2CH_2CH_2$, —, а также и I, полученные из технич. смеси (т. кип. 116—140°/14 *мм*) додецил- и пентадециламинов. Фракция с т. кип. 145—155°/1 *мм* содержит 58 ч. N-алкилтиоформамидов, алкильная группа которых имеет 12—15 атомов С. Некоторые из указанных соединений обладают фунгицидным и инсектицидным действием. А. Травин

71855 П. **Галоидгидрохиноны и их получение. Гертнер** (Halohydroquinones and preparation thereof. Gaertner Van R.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2750427, 12.06.56

Производные галоидгидрохинонов (I) получают р-цией диенового синтеза с хлорпроизводными *n*-бензохинона с последующим гидрированием аддуктов. 20 *мл* бутадиена, 24,6 *г* хлоранила (II) и 80 *мл* C_6H_6 нагревают в автоклаве 48 час. при 100°. Смесь охлаждают, отделяют избыток II, бензольный р-р упаривают, разбавляют метанолом, вновь отделяют II, фильтрат упаривают и разбавляют метанолом. Получают 2,3,4a,8a-тетрахлор-4a,5,8,8a-тетрагидро-1,4-нафтохинон (III), т. пл. 74,5—75,5° (из CH_3OH с предварительной возгонкой при 0,5 *мм*), выход 86%. Аналогично получают следующие 1,4-нафтохиноны (даны т. пл. и выход в %): 6-метил-2,3,4a,8a-тетрахлор-4a,5,8,8a-тетрагидро-, 96.5—98° (из CH_3OH с последующей возгонкой при 80°/0,5 *мм*, 77; 6,7-диметил- 2,3,4a,8a-тетрахлор-4a,5,8,8a-тетрагидро-, 96,5—98,5° (из CH_3OH с возгонкой при 90°/0,5 *мм*), —; 5,7-диметил-2,3,4a,8a-тетрахлор-4a,5,8,8a-тетрагидро-, 50,5—52,5° (из CH_3OH), 86 (т. кип. 117—137/0,2 *мм*). 4a,5,8,8a-тетрагидро-2,6,8a-трихлор-, 70; 2,4a-дихлор-4a,5,8,8a-тетрагидро-, 84—86°, 83. 4a,5,8,8a-тетрагидро-2,4a,7-трихлор-, 145—147°, —. 5 *г* III и 2.5 *г* Zn-пыли вносят в 30 *мл* спирта, кипятят 2 часа, фильтруют и разбавляют водой. Получают 2,3-дихлор-5,8-дигидро-1,4-нафтогидрохинон, выход 69%. Гидрирование III в присутствии Pd на угле дает 2,3-дихлор-5,6,7,8-тетрагидро-1,4-нафтогидрохинон, т. пл. 123—125° (из CH_3OH), выход 84%. Аналогично получают следующие 1,4-нафтогидрохиноны (указаны т. пл. и выход в %): 2,3-дихлор-5,8-эндометилен-5,6,7,8-тетрагидро-, 139—141° (из CCl_4), 98; 2,3-дихлор-5,8-дигидро-5,8-, —, 85; 2,3-дихлор-5,8-дигидро-6-метил-, 144—146°, 90; 2,3-дихлор-5,6-дигидро-6-метил-, 118—120° (из CCl_4), 85; 2,3-дихлор-6-метил-5,6,7,8-тетрагидро-, 119—120° (из CCl_4), 81; 2,3-дихлор-5,8-дигидро-6,7-диметил-, 224—226° (из CCl_4), 83; 2,3-дихлор-6,7-диметил-5,6,7,8-тетрагидро-, 106,5—108,5°, —; 2,3-дихлор-5,7-диметил-5,6,7,8-тетрагидро-, 81,5—86,5°, 99; 2,3-дихлор-5,8-дигидро-5,7-диметил-, —, 64; 2,6-дихлор-5,8-дигидро- (в смеси с 2,7-дихлоризомером)-, 70; 2-хлор-5,6,7,8-тетрагидро-, 141—142° (из CCl_4), 65; 2-хлор-5,8-дигидро-, 70; 2,7-дихлор-5,8-дигидро-, 73. В-ва применяют как фунгициды и гербициды. М. Каплун

71856 П. **Синергизм цинковых солей меркаптобензотиазола и диметилдитиокарбаминовой кислоты в фунгицидных составах. Сомервилл** (Synergistic zinc mercaptobenzothiazole and zinc dimethyl dithiocarbamate fungicidal composition. Somerville Albert A.) [R. T. Vanderbilt Co., Inc.]. Пат. США 2776922, 8.01.57

Zn-соли 2-меркаптобензотиазола (I) и диметилдитиокарбаминовой к-ты (II) в смесях взаимно усиливают фунгицидное действие. 100%-ная I подавляет рост *Aspergillus niger* и *Penicillium* в конц-ии 500 *мг/л* 100%-ная II подавляет *A. niger* и *Penicillium* в конц-ии 20 и 10 *мг/л* соответственно, смеси I и II, взятые в отношениях 99 : 1, 95 : 5, 90 : 10, 75 : 25, 50 : 50 25 : 75, 10 : 90, 5 : 95 и 1 : 99, подавляют *A. niger* и *Penicillium* в конц-ии 100 и 100, 100 и 50, 20 и 20, 20 и 3, 20 и 3, 10 и 20, 20 и 5, 10 и 5 и 50 и 5 *мг/л*. Для получения препарата, пригодного к применению, 520 ч. р-ра, содержащего 364 ч. воды и 156 ч. смеси Na-солей 2-меркаптобензотиазола (III) и диметилдитиокарбаминовой к-ты (IV), взятых в соотношении 2,25 : 27,75, прибавляют 100 ч. $ZnSO_4 \cdot H_2O$ и 1,6 ч. конц. H_2SO_4; выпадает 161 ч. I и II. 100 ч. выпавшей смеси перемешивают с 7,5 ч. силена EF (гидратированного силиката Ca), 31,5 ч. клея, 2,86 ч. дарвана № 1 (Na-соли алкилнафталинсульфокислоты) и 1,43 ч. додецилбензолсульфоната Na. Для защиты от плесневых грибов ткани погружают в 1,5%-ный водн. р-р III и IV, взятых в соотношении 2,25 : 27,75, высушивают и обрабатывают 1,1%-ным водн. р-ром $Zn(CH_3COO)_2$. А. Грапов

71857 П. **Обволакивающий фунгицидный состав, содержащий соли тионафтенкарбоновой кислоты. Элмер, Кристенсен** (Fungicidal coating composition containing thianaphthene carboxylic acid salt. Elmer Otto C., Christensen Edward R.) [The Texas Co.]. Пат. США 2781289, 12.02.57

Новые фунгицидные составы содержат водн. р-ры солей тионафтенкарбоновых к-т (ТК) с одновалентными металлами и р-ры солей ТК с двувалентными металлами в масле. Составы содержат 0,1—10% ТК (обычно 0,1—2%), р-рители и соли жирных к-т или синтетич. детергенты (стеарат Na, олеат Na, алкилбензольсульфонаты с алкильной группой, содержащей 9—18 атомов С). Вспомогательные в-ва имеют синергетич. действие на фунгицидную активность солей ТК. Фунгициды готовят взаимодействием ТК с гидроокисями и карбонатами металлов 0,1—0,5%-ные р-ры Zn-, Pb- и особенно Cu-солей смеси 2- и 3-тиофенкарбоновых к-т превосходят по фунгицидному действию такие фунгициды, как смесь солей меркаптобензотиазола и диметилдитиокарбаминовой к-ты и тетрахлорфенол. Соли ТК устойчивы при высокой т-ре (до ∼ 232°) и не имеют запаха и поэтому могут применяться для защиты одежды и изделий из целлюлозы в тропиках. Напр., для изготовления кровельного материала, устойчивого к грибкам, к нефтяному битуму при 232° прибавляют 1% Zn-соли ТК и полученной смесью пропитывают полосы кровельного материала. Для лечения кожных болезней можно применять фунгициды, приготовленные прибавлением 0,1—1% Na-соли ТК к мылам и детергентам. Эти препараты пригодны также для защиты текстиля. Устойчивые к грибам краски содержат 0,1—2% Zn-соли ТК. Древесину обрабатывают 0,1—2%-ными р-рами Cu- и Zn-солей ТК в

керосине. Эти соли можно растворять в сжиженных газах (фреон) и применять в виде аэрозолей. К. Б.

71858 П. Получение препаратов бората натрия, применяемых для уничтожения растительности. Коннелл, Паддок (Process and composition for application of sodium borate for vegetation control. Connell George A., Paddock Eldon L.) [United States Borax & Chemical Corp.]. Пат. США 2773757, 11.12.56

Концентрированные суспензии буры (I) или других боратов готовят смешением 0,479—0,958 *кг* I (природную I очищают до содержания глинистого сланца 8%; такая I содержит 90% частиц диам. 0,4—2,0 *мм*) и равного кол-ва колеманита (II) (или 0,32—0,64 *кг* улексита (III)) с 1 *л* воды. В качестве стабилизаторов суспензий можно применять также тонкие глины и природную смесь II и III, называемую Gerstley Borate (IV) и содержащую 34% B_2O_3 и 32% нерастворимой пустой породы. II—IV наиболее эффективны как стабилизаторы суспензий, если их размолоть до величины диаметра частиц $\sim$ 0,1 *мм*. Типичный состав суспензии: 0,839—1,198 *кг* I и 0,599—0,958 *кг* IV в 1 *л* воды. IV в конц-ии 0,24—0,599 *кг/л* можно применять в качестве гербицида. К. Бокарев

71859 П. Гербицидные составы. Моррилл (Herbicidal compositions. Morrill Henry L.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2767071, 16.10.56

Соли 2,4-Д с некоторыми аминами (диметил-, диэтанол- и особенно изопропиламином) не дают конц. водн. р-ров, напр., р-ры изопропиламиновой соли 2,4-Д (I) в конц-ии 0,4792, 0,599 и 0,7188 *кг/л* кристаллизуются соответственно при 22, 29 и 47°. Р-р диметиламиновой соли 2,4-Д (II) конц-ией 0,7188 *кг/л* кристаллизуется при 16°, а р-р диэтаноламиновой соли 2,4-Д (III) той же конц-ии — при 26°. Триэтиламин, дающий достаточно растворимую соль 2,4-Д (р-р 0,7188 *кг* соли в 1 *л* воды кристаллизуется при 5—10°), слишком дорог. Смеси достаточно конц. р-ров 1 моля I и 1—5 молей II не кристаллизуются при низкой т-ре. Такие р-ры могут содержать меньшие кол-ва других солей 2,4-Д, напр., до 3 молей полиалканоламиновых солей 2,4-Д (ПСД), у которых алканольная группа содержит 2—3 атома С. Таким образом, двухкомпонентные солевые смеси могут содержать 50—85 мол.% II и 15—50 мол.% I. Трехкомпонентные системы могут состоять из 40—70 мол.% II, 10—40 мол.% I и до 40 мол.% ПСД. Р-ры, содержащие в 1 *л* воды по 0,7188 *кг* смесей солей 2,4-Д следующего состава (содержание компонентов указано в мол.%): а) II 70 и I 30; б) II 56, I 24 и III 20; в) II 56, I 24 и диизопропаноламиновая соль 20, кристаллизуются соответственно при 8,5; 4 и 0°. К. Бокарев

71860 П. Производство эфиров феноксикислот на основе фенолятов калия. Уэйл (Production of phenoxy acid esters through the potassium phenolate. Weil Ira) [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 2769833, 6.11.56

Эфиры замещ. феноксиуксусных к-т получают конденсацией соответствующего фенолята К с эфиром галоидзамещенной к-ты. Исходный фенолят К готовят из фенола и твердого безводн. КОН с азеотропич. отгонкой воды. В качестве р-рителя при этом применяют либо избыток азеотропич. агента, либо его смесь с абс. спиртом (этиловым, пропиловым, бутиловым, амиловым и их изомерами). В качестве фенола употребляют алкил-, алкоксил- и галоидфенолы, особенно 2,4-дихлорфенол (I). Как азеотропич. агенты применяют C_6H_6, толуол, этилбензол, циклогексан, циклогексен, *м*-ксилол, мезителен, пентан, гексан, гептан, октан, декан, 1,2-дихлорпропан, дихлорэтан и т. п. Спирт. радикал галоидзамещенного эфира может быть получен из одно- или многоатомных спиртов с 1—9 атомами С (пропилового, бутилового, амилового, этилен-, диэтилен-, пропилен- и дипропиленгликоля, их изомеров, моноэфиров, и циклич. производных сахароспиртов и т. п.). КОН не может быть заменен NaOH, так как последний в сухом виде не реагирует с фенолами. Р-ритель не должен содержать >0,3% воды. Выход эфира достигает 85—90%. С фенолятами К конденсация идет > 1 часа. К смеси 196 *г* I и 50 *мл* $(CH_3)_2CHOH$ (II) при перемешивании медленно прибавляют 61,7 *г* твердого КОН. При этом смесь разогревается. Когда смесь охладится до т-ры $\sim$ 70°, прибавляют 75 *мл* C_6H_6 и отгоняют азеотроп вода + + C_6H_6 + II. Отгоняется $\sim$ 20 *мл* воды. Нагревание прекращают и медленно прибавляют 137 *г* изопропилового эфира хлоруксусной к-ты (III). Затем смесь нагревают 1 час, поднимая т-ру до $\sim$ 120°, р-ритель отгоняют, остаток, содержащий в основном изопропиловый эфир 2,4-Д (IV), дважды промывают при т-ре $\sim$ 40° разб. NaOH или КОН (0,1 н.), дважды водой, сушат в вакуумной сушилке и применяют без дальнейшей обработки. Из промывных р-ров выделяют содержащие в них соли 2,4-Д, I, KCl, небольшое кол-во II, следы C_6H_6 и IV. В другом примере из р-ра 2750 *кг* I в толуоле, 1030 *кг* КОН и 2100 *кг* III получено 95% IV. Аналогично получают *втор*-бутиловый и другие эфиры 2,4-Д. К. Бокарев

71861 П. Эфиры 2,4,5-трихлорфенокси-α-пропионовой кислоты. Вильямс (Esters of α-2,4,5-trichlorophenoxypropionic acid. Williams Bill M.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2749360, 5.06.56

Эфиры 2,4,5-трихлорфенокси-α-пропионовой к-ты (ЭТП) общей ф-лы 2,4,5-$Cl_3C_6H_2CH(CH_3)COO(C_nH_{2n}O)_mR$, где *n*-2 или 3, *m*-1—3, R-алкил, содержащий 1—4 атома С, можно применять в произ-ве пластмасс и целлюлозы и как регуляторы роста. ЭТП растворимы в масле и органич. р-рителях, нерастворимы в воде, нелетучи и не действуют на кожу. ЭТП получают кипячением смеси 1 моля (лучше небольшой избыток) 2,4,5-трихлорфенокси-α-пропионовой к-ты (I) с 1 молем моноэфира гликоля или полигликоля ф-лы $R(OC_nH_{2n})_mOH$ в присутствии H_2SO_4 или арилсульфокислоты при 80—125°. При этом образующуюся воду отгоняют с парами р-рителя (C_6H_6, толуол, ксилол и дихлорэтан (II). Р-цию можно вести также и в избытке применяемого спирта. Напр., бутоксипропоксипропиловый эфир I ($n^{25}D$ 1,4987, уд. в. d_{25}^{25} 1,1910) готовят нагреванием при 95° в течение 7 час. смеси 47,57 *г* бутоксипропоксипропанола, 74,12 *г* I, 150 *мл* II и 1 *мл* H_2SO_4. Аналогично получают следующие ЭТП (в скобках даны $n^{25}D$ и d_{25}^{25}): 1-бутокси-2-пропиловый (1,5071, 1,2231), 2-этоксиэтиловый (1,5232, 1,3158); 2-(2′-метоксиэтокси)-этиловый (1,5240, —); эфир из смеси бутиловых эфиров полипропиленгликолей (средний мол. вес. 153, содержит 72% 1-бутокси-2-пропанола, 20% бутоксипропоксипропанола и 8% бутиловых эфиров три- и выше полигликолей) (1,5050, 1,2130). Опрыскивание пней, оставшихся после рубки леса, р-ром ЭТП в керосине или дизельном топливе в дозе 0,06 *кг/л* предупреждает появление поросли от пней. К. Бокарев

71862 П. Производство 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты. Купер (Manufacture of 2,4,5-trichlorophenoxy acetic acid. Cooper Robert H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2767211, 16.10.56

К нагретому до 95—100° р-ру 2,4,5-трихлорфенолята Na (I), полученному смешением 50 ч. 2,4,5-трихлорфенола (II), 40 ч. 25%-ного NaOH и 35 ч. воды, за 45 мин. прибавляют р-р $ClCH_2COONa$ (III), приготовленный смешением р-ров 17,5 ч. Na_2CO_3 в 44 ч. воды и 23,6 ч. $ClCH_2COOH$ (IV). Нагревание при 95—100° продолжают еще 2,5 часа и в конце нагревания добавляют 10 ч. 25%-ного NaOH и 50 ч. воды. При этом

общее кол-во воды достигает 38,5 молей на 1 моль III. Реакционную смесь охлаждают до 30°, фильтруют и в-во промывают 100—200 ч. водн. р-ра, содержащего 8% NaCl и 2% NaOH. 2,4,5-трихлорфеноксиацетат Na (V) растворяют в горячей воде, р-р фильтруют и подкисляют 77,5%-ной H_2SO_4, пока проба жидкости не перестанет мутиться при добавлении к-ты. Смесь охлаждают до 30°, 2,4,5-трихлорфеноксиуксусную к-ту (VI) отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 75,1%, считая на IV, т. пл. 158°. Если р-цию проводят при 95—100° и 103—105°, выходы VI равны соответственно 75,1% и 73,1%. Если смешение реагирующих в-в производить при 20—25°, а нагревание при 95—100°, выход VI составляет 66,5%. Если т-ра смешения 30°, а т-ра нагревания 75—80°, то выход VI равняется 51,0%. Оптимальное время прибавления III составляет 45 мин.— 1 час. Уменьшение этого времени до 30 мин. снижает выход на 8%, повышение времени > 1 часа не увеличивает выхода VI. Прибавление NaOH в конце р-ции необходимо для растворения непрореагировавшего II и облегчения фильтрования. Р-ция должна проводиться при pH 9,5—11,5 (щел. р-ция на тимолфталеин). Прибавление избытка щелочи снижает выход. Кол-во воды должно быть миним., но достаточным для поддержания реакционной смеси в р-ре. В конце р-ции должно быть 18—50, лучше 25—35 молей воды на 1 моль III. В более разб. или конц. р-рах выходы VI меньше. Прибавление избытка III не дает повышения выхода VI. Только введение 100%-ного избытка I повышает выход, однако применение такого большого кол-ва I невыгодно экономически. К. Бокарев

71863 П. Приготовление 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты. Глинский, Дженни (Preparation of 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid. Hlynsky Alex, Jenney John W.) [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 2774788, 18.12.56

2-метил-4-хлорфеноксиуксусную к-ту (I) получают хлорированием 2-метилфеноксиуксусной к-ты (II) при 125° или ниже (105—110°) в присутствии небольшого кол-ва алифатич. к-ты, содержащей 1—4 атома С(HCOOH, CH_3COOH, пропионовая, масляная или изомасляная к-ты). При хлорировании в смесь можно прибавлять катализаторы $FeCl_3$, хлористую Sb и $AlCl_3$, J_2. Выходы I $\geqslant$ 90%. Напр., 83 *г* II и 100 *мл* лед. CH_3COOH нагревают до 105° и в смесь при 105—110° пропускают в течение 45° мин. 39 *г* Cl_2 (газ). По окончании хлорирования смесь охлаждают до 20° фильтруют, кристаллич. в-во промывают холодной водой. Выход продукта, содержащего 98% I, составляет 86 *г*. Фильтрат (40 *мл*) разбавляют водой до 250 *мл*, и выпавший осадок отфильтровывают (5,8 *г*). Общий выход I равен 90%. При хлорировании при более высоких т-рах выход I снижается. К. Бокарев

71864 П. Гербицидные составы. Дейви (Herbicidal compositions. Davie William R.) [Pittsburgh, Coke & Chemical Co.]. Пат. США 2761773; 2761774, 4.09.56

Действующим началом гербицидных составов являются сложные эфиры 2,4-Д, 2,4,5-Т, 2М-4Х и других замещ. или незамещ. арилоксиуксусных к-т с получаемой оксосинтезом смесью *н*-дециловых спиртов (I — смесь), содержащей преимущественно триметилгептанолы (пат. 2761773) или со смесью *н*-C_7-, C_8- и C_9-спиртов (II — смесь) и их 2-метилизомеров (пат. 2761774). Смеси эфиров (СЭ) получают кипячением 4 молей соответствующей к-ты, 1,2 *мл* конц. H_2SO_4, 300 *мл* C_6H_6 и 4,2 моля I или II (продолжительность р-ции 4 часа 10 мин. и 1 час соответственно) с одновременным удалением образующейся воды; смесь затем промывают NaOH, водой, отгоняют C_6H_6, нагревают смесь при 140°/20 *мм* и фильтруют, получая конечный продукт. Получены СЭ следующих к-т и спиртов: 2,4-Д и I — выход 98,8%, т. кип. 154—163°/0,3 *мм*, 190—198°/1,1 *мм*, d^{27} 1,122; 2,4-Д и II выход 94,5%, т. кип. 124—142°/0,05 *мм* и 173—185°/1,1 *мм*, d^{28} 1,157; 2,4,5-Т и I — выход 97,3%, т. кип. 170—175°/0,35 *мм* и 199—208°/1,1 *мм*, d^{26} 1,044; 2,4,5-Т и II — выход 97,3%, т. кип. 145—155°/0,25 *мм* и 178—195°/1,1 *мм*, d^{26} 1,232; 2 М-4Х и I, т. кип. 143—152°/0,3 *мм*, 173—178°/1,1 *мм*, d^{26} 1,044; 2М-4Х и II, т. кип. 123—130°/0,1 *мм* и 167—175°/1,1 *мм*, d^{27} 1,073; β-нафтоксиуксусная к-та и II — т. кип. 145—152°/0,1 *мм*, d^{28} 1,04. Растворяя 65—69 вес. ч. СЭ в 29—25 вес. ч. лигроина (керосина) с добавкой 6 вес. ч. эмульгатора, получают концентраты, устойчивые при длительном хранении при т-ре —18°; перед применением концентрат разбавляют 25 объемами керосина или эмульгируют в 135 объемах воды. Г. Швиндлерман

71865 П. Избирательный гербицид. Гарман, Джордж (Selective herbicide. Garman John A., George Donald K.) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2784071, 5.03.57

К 100 вес. ч. 3-хлорфенилизоцианата в 300 *мл* C_6H_6 и присутствии следов $(C_2H_5)_3N$ прибавляли 165 вес. ч. 1-хлорпропанола-2. Смесь кипятили 4 часа, удаляли р-ритель в вакууме и продукт перегоняли; фракцию 160—165°/0,1 *мм* растворяли в CCl_4 и промывали водой, р-р высушивали, CCl_4 удаляли и получали 2-(1-хлорпропил)-N-(3′-хлорфенил)-карбонат (I), масло, $n^{25}D$ 1,5538. I избирательно уничтожает однодольные травы (ползучий сорняк, марь) в конц-иях, не оказывающих отрицательного воздействия на такие культуры, как хлопчатник, фасоль, горох и кукуруза. По сравнению с другими карбаматами I обладает меньшей летучестью и более продолжительным остаточным действием. В. Лившиц

71866 П. Метод стерилизации почвы. Дорман, Линдкуист (Method of sterilizing soil. Dorman Stephen C., Lindquist August B., Jr) [Stauffer Chemical Co.]. Пат. США 2766554, 16.10.56

Метод временной стерилизации почвы состоит в обработке ее соединениями общей ф-лы: RNHCSSM, где R—C_2H_5 или лучше CH_3, M — щел. или щел.-зем. металл или NH_4. Соединения убивают насекомых, нематод, червей и т. п. Через 2—3 дня после обработки можно производить посев. Обработка почвы 0,01%-ным р-ром N-метилдитиокарбамата Na (I) предохраняет сахарную свеклу, посеянную через 7 дней после обработки, от повреждения личинками *Limonius californicus*. 0,0005%-ный р-р I и 0,002%-ный р-р N-этилдитиокарбамата Na (II) токсичны для всех форм нематод *Meloidogyne* sp., тогда как даже 0,016%-ный р-р N,N-диметилдитиокарбамата Na (III) не токсичен. Нетоксичными для нематод являются также N,N-диэтилдитиокарбамат Na (IV) и тетраметилтиурамдисульфид, I токсичен для грибков *Sclerotium rolfii* и *Armillaria mellea* в конц-ии 0,0005% и для *Armillaria mellea* в конц-ии 0,001%. В дозе 82,5 *кг/га* I, N-метилдитиокарбаматы метиламмония (V), К и Са уничтожает ипомею, III неактивен. N-метилкарбаматы, особенно V, имеют фумигационное действие, которое отсутствует у III. I и II обладают гербицидным действием на овес и редис; III, IV и N-изопропилдитиокарбамат Na не токсичны для растений. Соединения применяют в водн. р-рах в дозах 55—880 *кг/га*, обычно в дозе 110 *кг/га*. К. Бокарев

71867 П. Гербицидный состав. Гарман, Брайан (Herbicidal composition. Garman John A., Brian Walter P.) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2784072, 5.03.57

Новый эффективный избирательный гербицид — 2-(1,3-дихлорпропил)N-фенилкарбамат (I) (т. пл. 72—74°), получаемый р-цией фенилизоцианата с 1,3-дихлорпропанолом-2, в дозах 12—25 *кг/га* особенно эф-

фективен против однодольных трав и не оказывает при этом неблагоприятного воздействия на горох, кукурузу, хлопчатник и соевые бобы. I можно применять в относительно высоких конц-иях в виде р-ров (в циклогексаноне, ксилоле, ацетоне, толуоле, низших алифатич. спиртах, метилнафталинах), суспензий, водн. эмульсий и 5—30%-ных дустов (напр., на глине и тальке) для обработки почвы как до, так и после появления всходов. В. Лившиц

71868 П. Гербицидный препарат (Unkrautbekämpfungsmittel) [Wilma Fröter]. Пат. ФРГ 1009422, 14.11.57

Водорастворимые производные пиридина (I): хлоргидрат и сульфат I, галоидзамещенные в ядре или боковой цепи алкилпиридины и пиридинкарбоновые к-ты, а также их соли, обладают гербицидным действием. Соединения применяют в виде водн. р-ров, аэрозолей или дустов на глиноземе, извести, гипсе и кизельгуре, к ним могут быть добавлены другие гербициды (хлораты Na и Ca, галоидированные уксусные и феноксиуксусные к-ты и их соли). Наиболее эффективны препараты, приготовленные на гигроскопичных носителях. И. Мильштейн

71869 П. Пиримидины как регуляторы роста растений. Гудхью, Мейхан (Pyrimidines as plant response substances. Goodhue Lyle D., Mahan John E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2735225, 21.02.56

Пиримидины (П) общей ф-лы C(R)=NC(R)=C(R)-C(R)N (R — H, алкил содержащий ⩽6 атомов C, арил, галоид; не менее чем один из R должен быть замещенных аминорадикалом — R′CONH, R″CONCOR″, NCOC(R_2''')C(R_2''')$_n$C(R_2''')CO или NCOZCO (Z — фенилен (Ф) ди-, тетра- или гексагидро-Ф, алкилзамещ. Ф, галоид, NO_2OH или OR) получают взаимодействием 4-амино-П с ангидридами органич. к-т (в частности, с фталевым ангидридом) и применяют в качестве регуляторов роста в виде 0,1—1%-ных водн. суспензий и дустов. П замедляют рост побегов и боковых корней широколистных растений; наиболее активны: 4-фталимидо-2,6-диметил-П, 4-ацетамидо-5-хлор-2,6-диэтил-П, 4-сукцинимидо-2,6-диметил-П, 4-тетрагидрофталимидо-2,6-диметил-П, дихлортетрагидрофталимидо-2,6-диметил-П, 4-амино-2,6-диметил-П не активен. Г. Швиндлерман

71870 П. Составы для удаления боковых побегов у табака. Эмонд, Паттенден (Tobacco desuckering compositions. Emond Robert Earl, Pattenden Warren C.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2772152, 27.11.56

Масла, обычно применяемые для недопущения роста боковых побегов у табака, имеют низкую вязкость, быстро стекают к корню растения, что часто вызывает его загнивание. Для получения состава типа паст или густых смазок, дающего ⩽ 50 *мм* стекания за 24 часа, 5—15 *г* стеариновой к-ты, 1,5—5 *г* ~ 50%-ного р-ра NaOH и 90 *г* светлого минер. масла (вязкость 150—350 сек. по Сейболт-Универсаль при 38°), смешивают при нагревании для удаления воды до образования жидкой пасты, в которой должно быть ⩽ 0,4% свободных к-т или ⩽ 0,1% свободных щелочей. Паста наносится на обломанные стебли накладыванием или кистью. Пасты могут быть также изготовлены с использованием таких жирных к-т, как пальмитиновая, олеиновая и т. п., и таких щелочей, как поташ, каустик и т. п. При обработке растений пастами наблюдается повышение веса верхних листьев до 20% по сравнению с растениями, пасынкованными руками. Г. Диккер

См. также: Инсектициды: анализ 70633, 72249; 27061Бх; инсектицидная аппретура для тканей 72718; токсикология 28424Бх. Бактерициды и фунгициды: произ-во 71714, 71722, 71723; анализ 70644; фунгицидные антибиотики 27441Бх. Регуляторы роста: произ-во 71690, 71691; синтез бактериями 27397Бх; образование в растениях 27672Бх; анализа 27069Бх; торможение прорастания картофеля 28294Бх; оксидаза гетероауксина 27628Бх; действие 27673—27690Бх

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

71871. Французская герань. Арктандер (Geranium Bourbon. Arctander Steffen), Drug and Cosm. Ind., 1958, 82, № 3, 310—311, 389—399 (англ.)

Описано выращивание герани и произ-во геранневого масла во Франции и на о-ве Реюньон. Приведены данные о размере плантаций и выработке масла. С. Кустова

71872. Влияние раскалывания плодов аниса при уборке и обмолоте на содержание эфирного масла в товарном сырье. Танасиенко Ф. С. В сб.: Краткий отчет о научно-исслед. работе Всес. н.-и. ин-та масличн. и эфиромасличн. культур за 1956 г. Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 166—169

Отмечено, что расщепление семян (плодов) аниса (СА) на половинки приводит к значительным потерям эфирного масла (ЭМ) из-за разрушения оболочки и частичного удаления при отвеивании. При хранении расщепленных СА потери ЭМ увеличиваются за счет его улетучивания из разрушенных вместилищ. Одновременно ухудшается качество ЭМ вследствие снижения содержания анетола. Указано на необходимость использования при переработке СА половы, а также сора, отделяемого при сортировке и подаче сырья на произ-во (сор содержит 0,6—0,7% ЭМ). Рекомендуется тщательная регулировка уборочных машин для снижения содержания половинок в товарном анисе (в настоящее время оно составляет 14—70%). С. Вирезуб

71873. Влияние хранения на изменение содержания эфирных масел, β-каротина и хлорофилла в хвое. Станкович, Карапанджич, Сенич (Утицај лагероваьа на квантитативне промене етеричног ульа, β-каротина и хлорофила у четинама црног бора (*Pinus nigra* Arm.) Станковић Синиша Ч., Карапанџић Добрила, Сенић Радомир), Гласник Шумарского фак. Ун-т Београду, 1953, 6, 237—248 (сербо-хорв.; рез. англ.)

С целью изучения изменений содержания эфирного масла (ЭМ), β-каротина (I) и хлорофилла (II) в хвое сосны (*Pinus nigra* Arn.) последнюю хранили с 1 октября по 16 февраля в полевых условиях (ПУ) и в замкнутом пространстве (ЗП) (приведены метеорологич. условия за указанный период), причем установлено, что в ПУ влажность существенно не изменяется, а в ЗП падает до гигроскопич. влажности через 80 дней. Через 55 дней хранения в ПУ не наблюдается изменений в содержании ЭМ, I и II, после чего содержание ЭМ падает (осмоление и испарение), а I и II остается без изменений. В ЗП допустимый период хранения 40 дней, после которого содержание ЭМ, I и II непрерывно падает. В осенних и зимних климатич. условиях выгоднее хранить хвою в ПУ, причем технологически приемлемое время хранения находится в обратном отношении к степени обезвоживания. В собранной хвое некоторое время продолжается обмен в-в, интенсивность которого повышается с понижением

степени обезвоживания игол. В случае ЭМ, помимо коллич. изменений, происходят и хим. превращения (повышение коэф. преломления), связанные, по-видимому с этерификацией и омылением. Вследствие этерификации терпеновых спиртов органич. к-тами наибольший выход ЭМ получают после 15 дней хранения.
Ю. Вендельштейн

71874. **Зависимость качества эфирного масла лаванды от технической зрелости соцветий. Непаридзе** Н. И. В сб.: Краткий отчет о научно-исслед. работе Всес. н.-и. ин-та масличн. и эфиромасличн. культур за 1956 г. Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 160—162

Показано, что снижение растворимости лавандового масла в 70%-ном этиловом спирте (1 : 9 — 1 : 12 вместо 1 : 3 по ГОСТ), отмечаемое в последние годы, получается вследствие переработки соцветий лаванды, не достигших технич. зрелости. Последняя наступает с момента цветения 60—70% цветков в соцветиях и продолжается 15—20 дней без снижения выхода и качества масла. Отмечается, что переработку лаванды на з-дах следует начинать с момента, когда распустившихся цветков в соцветиях будет > 60%. Приведена таблица зависимости растворимости лавандового масла от фазы цветения соцветий.
С. Вирезуб

71875. **Промышленный выход эфирных масел из некоторых местных лекарственных растений. Кришан** (Randamente industriale în uleiuri eterice la câteva plante medicinale indigene. Crişan C.), Farmacia (Romîn.), 1957, **5**, № **5**, 422—428 (рум.; рез.; русск., франц., англ., **нем.**)

Перегонкой с водяным паром извлечены следующие эфирные масла (средний выход в %): *Ol Angelicae* 0,08; *Ol. Chamomillae* 0,027; *Ol. Heleni* 0,48; *Ol. Melissae* 0,026; *Ol. Absinti* 0,145; *Ol. Coriandri* 0,11—0,53; *Ol. Hyssopi* из сухого растения 0,52, из зеленого 0,15; *Ol. Juniperi baccae* 0,98; *Ol, Menthae aquaticae* 0,48; *Ol. Menthae pulegi* 0,49; *Ol. Menthae piperitae* из целого растения 0,99, а из стеблей 0,50—0,60; *Ol. Origani vulgaris* 0,15; *Ol. Thimi serpylli* 0,12. Дано краткое описание некоторых способов извлечения и приведены литературные данные, показывающие значение полученных выходов для обеспечения потребности страны в эфирных маслах.
А. Марин

71876. **Лавандовое масло с острова Хвара. Верницца** (Ulje lavandulinih hibrida s otoka Hvara. Vernazza Nikola), Arhiv poljopr. nauke, 1957, **70**, № 30, 91—95 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Указывается, что в 1957 г. культура лаванды занимала на острове площадь > 600 *га*. С 1953—1957 гг. исследован 81 образец лавандового масла (М), полученного из растений, растущих в различных частях острова. Приведены результаты исследований. Все исследованные М разделены по запаху на 3 типа. Тип 1 — с явно выраженным камфарным запахом, М получают перегонкой из лаванды, широко распространенной на острове, содержание эфиров (СЭ), считая на линалилацетат, > 8,58% (в среднем 13,44%). Тип 2 — с приятным не камфарным запахом, М получают из лаванды, также занимающей большие площади и отличающейся интенсивно синим цветом (так называемая «синяя лаванда»), СЭ > 18% (в среднем 24,38%). М характеризуется низким показателем преломления и сильной вращательной способностью влево. Тип 3 — с приятным очень слабым запахом (или без него) камфары. М получают в лаборатории из лаванды, частично распространенной на острове; СЭ > 18% (в среднем 24,43%). Отмечается, что в дальнейшем следует разводить лишь лаванду, М которой соответствует типам 2 и 3.
С. Вирезуб

71877. **Изучение эфирных масел семейства *Orthodon* (Labiatae) восточно-азиатского происхождения. LIII. Эфирное масло *Orthodon angustifolium* Masamune. (2). Фудзита, Минамино,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 2, 363—365 (японск.)

Эфирное масло (выход 0,51—0,67% на невысушенное растение) содержит (в %): 72 тимола, 20 *n*-цимола, 1 γ-пинена, 14-терпинеола, 1 ацетата тимола, 5 α-кариофиллена и незначительное кол-во сесквитерпеновых спиртов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 51389.
Н. Любошиц

71878. **Новый колориметрический метод количественного определения эфирного масла в кориандре. Попов С. А.** В сб.: Краткий отчет о научно-исслед. работе Всес. н.-и. ин-та масличн. и эфиромасличн. культур за 1956 г. Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 147—149

Разработан новый метод анализа для селекционных целей, позволяющий быстро, с достаточной точностью определять содержание эфирного масла (ЭМ) в маленьких навесках семян кориандра (К). 0,25 *г* измельченных плодов К с влажностью < 10%, переносят в пробирку (П) емк. 20—25 *мл*, заливают 10 *мл* воды, встряхивают 1 мин. Затем пипеткой отбирают 1 *мл* вытяжки (В) во вторую П, прибавляют 4 *мл* воды, 2 капли 1%-ного р-ра $KMnO_4$ (I) и встряхивают. Цвет р-ра изменяется от розового до светло-коричневого, с увеличением кол-ва ЭМ в В. Через 4 мин. с момента добавления I цвет В сопоставляют со стандартной шкалой (СШ), для изготовления которой подбирают образец К, содержащий в пересчете на воздушно-сухое в-во 1% ЭМ, определенного по методу Гинзберга. Описана методика приготовления СШ. П со стандартными жидкостями тщательно закрывают пробками. Цвет жидкостей СШ не изменяется более месяца. Отсчет по шкале делают с точностью до 0,1%. Время на выполнение этого анализа 7—10 мин. 70% анализов, выполненных колориметрич. методом, совпадает с результатами анализа по Гинзбергу, 30% показывают расхождение ⩾ 0,1%. Для анализа нельзя брать К, пораженный бактериозом.
С. Вирезуб

71879. **Отношение нитрометана к компонентам масла перечной мяты. I. Разделение компонентов мятного масла с помощью нитрометана. Ито** (Ito Masaaki), Когё кагаку дзасси. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sel., 1956, **59**, № 8, 981—983 (японск.)

71880. **Механизмы стимулирования обоняния. Монкрифф** (The mechanism of the olfactory stimulus. Moncrieff R. W.), Amer. Perfumer and Arom., 1958, **71**, № 3, 50—58 (англ.)

Суммированы различные теории, объясняющие механизмы обоняния, эксперим. методы исследования, полученные результаты и их значение.
И. Вольфензон

71881. **Химик-специалист по душистым веществам, химик-парфюмер и парфюмер. Ренар** (Riechstoff-Chemiker, Parfümeur-Chemiker und Parfümeure. Renard), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, **84**, № **6**, 149—151 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждаются области деятельности химика-специалиста по душистым в-вам, химика-парфюмера, парфюмера и значение их работы в целом.
Е. Шепеленкова

71882. **Органические кислоты в производстве пищевых отдушек. Тейлор** (Organische Säuren in der Aromenindustrie. Taylor Robert), Riechstoffe und Aromen, 1958, **8**, № **4**, 128—129 (нем.)

Обсуждаются свойства молочной к-ты (I), метод ее получения и применение для приготовления различных лимонадов, горячих напитков, алкогольных и безалкогольных пуншей, искусств. дрожжей и т. д. Указано, что I обладает более сильным бактерицидным действием, чем лимонная или винная к-ты. Приведены рецептуры лимонадов, содержащих I. Е. Шепеленкова

71883. Отдушка туалетного мыла.— (Feinseifenparfümierung.—), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, **84,** № 8, 213—214 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Содержание свободной щелочи в туалетном мыле (М) высшего качества должно составлять 0,02—0,04%. При отсутствии щелочности неомыленные жиры и жирные к-ты вызывают прогоркание мыла, что отрицательно влияет на самые сильные и устойчивые отдушки. Указано, что введение в М небольшого кол-ва смол ослабляет указанный эффект. Р. Левитанайте

71884. Новейшие данные по применению плаценты в косметике. Клудас (Neuere Forschungsergebnisse über die Placentawirkstoffe in der Kosmetik. Kludas Martin), Kosm. Monatsschr., 1957, **6,** № 7, 12—14 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 51394.

71885. Красящие вещества в помадах. Швейсхеймер (Farbstoffe in Lippenstiften. Schweisheimer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, **84,** № 4, 95—96 (нем.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 51397. И. М.

71886. Окрашенные волосы под микроскопом. Прейзингер (Haarfärben unter dem Mikroskop. Proisinger Siegfried), Parfüm. und Kosmetik, 1958, 39, № 4, 219—220, 225—227 (нем.)

Описано изменение кератина волос в процессе окрашивания, наблюдаемое непосредственно под микроскопом. И. Милованова

71887. Эмульсионные кремы на основе восков: влияние соотношения компонентов на гидрофильность и устойчивость. Сунье-Арбусса (Ceratos acuosos: influencia de la proporcion de los componentes en la hidrofilia y estabilidad. Sune Arbussa Jose M.), Galenica acta, 1957, 8, № 3, 191—209 (исп.)

71888. Защитная мазь. Теребенкова Е. М., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 5, 9—10

Мазь для защиты кожи рук при переработке сульфитированных плодов содержит (в вес. ч.) казеина сухого 30, 25%-ного р-ра аммиака 3, этанола 96%-ного 8,5, глицерина 30, воды 85—95. Г. Н.

71889. Уход за полостью рта. Шварц (Mundpflege. Schwarz Hans), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 4, 100—102 (нем.)

Приведены рецептуры средств для ухода за полостью рта в виде ароматич. пилюль, дезинфицирующих полосканий, зубной тинктуры с добавками эфирных масел, душистых в-в, смолы мирры и т. д. Е. Шепеленкова

71890. Антибактериальная активность солей алюминия. Бланк, Морленд, Дос (The antibacterial activity of aluminum salts. Blank Irvin H., Moreland Marjorie, Dawes Ruth K.), Drug and Cosm. Ind., 1957, 80, № 6, 748—749, 838—845 (анг.)

Изучены антибактериальные свойства $Al_2(OH)_5Cl$ (**I**), $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (**II**) и $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (**III**) по отношению к микроорганизмам, составляющим бактериальную флору поверхности кожи. В опытах in vitro (на агаре) **I** прекращает рост грамположительных микроорганизмов при разведении 1 : 100 000; **II** и **III** менее активны. Грамотрицательные микроорганизмы более устойчивы и выдерживают in vitro действие 1%-ных р-ров **I**, **II** и **III** в течение 14 мин. Поверхность кожи при обработке 0,5%-ным р-ром **I** становится стерильной; аналогичные р-ры **II** и **III** менее эффективны. Развитие микроорганизмов на увлажненном ороговевшем эпителии и подмышками подавляется всеми препаратами почти в одинаковой степени. А. Травин

71891 П. Фенилацетальдегид. Такаги, Хамано (Takagi Eiichi, Hamano Masaaki) [Мицубиси косэй когё кабусики кайся.]. **Японск. пат.** 1728, 16.03.55

4,3 ч. 7,8-диацетоксибицикло-(0,2,4)-окта-2,4-диена (т. кип. 97—98°/0,005 *мм,* т. пл. 64°), 20 ч. 10%-ной H_2SO_4 и немного гидрохинона нагревают 30 мин. на водяной бане, продукт перегоняют с паром, дистиллят нейтрализуют 2,3 ч. $NaHCO_3$. Перегонкой нижнего маслянистого слоя получают 1,9 ч. $C_6H_5CH_2CHO$, т. кип. 90—91°/19 *мм.* Э. Тукачинская

71892 П. Средство для ухода за волосами. Фридерих (Haarpflegemittel. Friederich Herbert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ, 950678, 11.10.56

В качестве средства для ухода за волосами (в частности, при себорее) предложены дикарбоновые к-ты, отвечающие общей ф-ле $HOOCC_nH_{2n}S_xC_mH_2\ COOH$, где $n + m \geqslant 4$ (напр., β,β′-тиодипропионовая, β,β′-дитиодипропионовая, γ,γ′тиодимасляная к-ты), а также их соли, сложные эфиры и амиды. Препараты применяют непосредственно (напр., ди-*н*-бутиловый или ди-2-этилгексиловый эфиры γ,γ′-тиодимасляной к-ты) или в виде органич. р ров (напр., 1%-ный р-р ди-2-этилгексилового эфира γ,γ′—тиодимасляной к-ты в 60—70%-ном сп.). Препараты нетоксичны и не вызывают раздражения кожи. А. Травин

71893 П. Твердый депиляторий. Сато Такэдзиро [Сато масаси]. Японск. пат. 1000, 25.02.54

Смесь абиетиновой к-ты с небольшим кол-вом сульфида пинена смешивают с твердым при обычной т-ре воском и получают депиляторий. Пример. 8 *кг* абиетитовой к-ты и 2 *кг* масла плодов сумаха помещают в фарфоровую посуду, растворяют при нагревании, вводят 2 *кг* парафина, нагревая, смешивают, охлаждают до 50°, добавляют 1% (к общему весу) сульфида пинена, ароматизирующие в-ва, перемешивают и охлаждают. Способ употребления: патентуемый депиляторий помещают в сосуд, нагревают и плавят, размешивая, охлаждают до желевидного состояния и наносят поверх волос. Через некоторое время слой депилятория засыхает и путем соскребания удаляется вместе с волосяным покровом. А. Фрадкин

71894 П. Метод изготовления косметических кремов. Тамаки Дзюдзо. Японск. пат. 4000, 3.07.54

Шелковое волокно кипятят в слабом щел. р-ре (мыло, силикат или карбонат Na и т. п.) либо выдерживают в жидкой культуре особых сбраживающих бактерий, затем растворяют и удаляют серицин. Фиброин растворяют в щел. р-ре (каустич. соды или KOH) и этим р-ром нейтрализуют стеариновую к-ту или твердые жирные к-ты. Полученное в-во является основой для приготовления косметич. кремов; в него добавляют до нужной консистенции глицерин, ароматизирующие в-ва и т. д. Пример. Кокон после удаления куколки или шелковую нить обесклеивают, отбеливают, 2 *кг* полученного фиброина растворяют в 10 *кг* 15%-ного р-ра равных кол-в в каустич. соды и KOH и добавляют 40 *кг* воды. Плавят 10 *кг* стеариновой к-ты, помешивая, постепенно вливают щел. р-р фиброина и нейтрализуют к-ту. Затем добавляют 10 *кг* глицерина, ароматизирующие в-ва и получают стеаратный крем. А. Фрадкин

71895 П. Способ производства жидкости для мытья волос. Торахасэ Тэрухира. Японск. пат. 6439, 9.10.54

Патентуемый жидкий продукт для мытья волос прозрачен, обладает слабокислыми свойствами, хорошо пенится и отличается высокими моющими качествами, способствует уничтожению перхоти. После его употребления волосы приобретают мягкость и глянцевитость, он очень гигиеничен и устойчив в хранении в любых климатич. условиях. Янтарную, фумаровую, лимонную или борную к-ту (или их смесь) вводят в

хлорид диметилбензиллауриламмония, хлорид алкилколаминоформилметилпиридиния или другие катионные мыла. В полученный продукт добавляют водн. р-ры пропиленгликоля и поливинилового спирта (степень полимеризации 500—1600) и размешивают. Затем к полученному продукту прибавляют смесь р-ра 2-этилгександиола-1,3 в этаноле с одним или несколькими неионными поверхностноактивными агентами (напр., полиоксиэтиленолеиловый эфир или сорбитанмоностеарат). Пример. 10 *г* янтарной и 5 *г* борной к-ты вводят в 10%-ный водн. р-р диметилбензиллауриламмония. 85 *г* поливинилового спирта (степень полимеризации 1200) разводят в 10 *л* 7%-ного водн. р-ра пропиленгликоля и при 45° смешивают оба состава, к полученному продукту при 40—45° добавляют смесь 350 *мл* 20%-ного р-ра 2-этилгександиола-1,3 в этаноле с 450 *мл* полиоксиэтиленолеилового эфира. Получают прозрачную жидкость, в которую при необходимости можно добавлять красящие и ароматизирующие в-ва.
А. Фрадкин

71896 П. **Крем для перманента. Фурукава Кофу.** Японск. пат. 999, 25.02.54

Для приготовления крема 150 *мл* воды и 120 *г* казеина выдерживают 1—2 час., 70 *г* буры растворяют при нагревании в 200 *мл* воды, смешивают оба р-ра и добавляют 250 *мл* 28%-ной аммиачной воды, а затем 650 *мл* воды, смешивают и получают состав 1. 5 *г* К-мыла смешивают с 30 *г* касторового масла, вводят по каплям небольшое кол-во трикрезилфосфата и дибутилфталата, перемешивают, эмульгируют, вводят 50 *г* глицерина и получают состав 2. В 300 *мл* воды вводят 50 *г* порошка буры, растворяют при нагревании, добавляют 10 *г* безводн. Na_2CO_3, перемешивают, вводят 20 *г* безводн. Na_2SO_3, растворяют и получают состав 3. Состав 2 постепенно при перемешивании вводят в состав 1, а затем вводят состав 3, тщательно перемешивают и получают мягкую пасту. А. Фрадкин

См. также: Этерификация l-ментола в конц. муравьиной к-те 70733. Селективное восстановление альдегидов в смесях альдегидов с кетонами 70782. Псевдоазулены, синтез 70879. Конфигурация в ряду цитронеллаля 70930. Автоокисление: терпинолена 70933, лимонена 70934. Гидрирование, окисление лимонена, пинена 70935. Геометрич. изомерия гидронопола 70936. α- и dl-камфора, эфиры 70937. Изучение синтеза псевдоионона 70938. Сесквитерпеновые к-ты, циклизация 70939. Тритерпены 70940, 70941, их производные оксикислоты 71102. Синтез линалоола, гераниола и их гомологов 71003

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

71897 П. **Способ изготовления трудногорючих негигроскопичных пленок, особенно для фотографических целей. Оссенбруннер, Греб, Траум** (Verfahren zur Herstellung von schwer brennbaren, feuchtigkeitsunempfindlichen Filmen insbesondere für photographische Zweske. Ossenbrunner Armin, Graeb Gerhard, Thraum Werner) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 965358, 6.06.57

Для уменьшения горючести и гигроскопичности эфироцеллюлозных фотографич. пленок применяют пластификаторы (П) — сложные эфиры фосфорной к-ты с алкильными эфирами *n*-оксибензойной к-ты. Для понижения т-ры плавления добавляемых пластифицирующих в-в, что необходимо для устранения кристаллизации П на поверхности пленки, целесообразно применение смесей указанных П с другими фосфорсодержащими жидкими П. Указаны, напр., следующие комбинации: **дифенилмоно-*n*-карбэтоксифенилфосфат** (I) и трикрезилфосфат; I и крезилдифенилфосфат; I и монофенилди-*n*-карббутоксифенилфосфат (II) и др. Пример. 15 *кг* ацетилцеллюлозы с содержанием 61% связанной уксусной к-ты растворяют в смеси 85 *кг* метиленхлорида и 1,5 *кг* бутанола, после чего добавляют 1,5 *кг* I и 1,5 *кг* II. Из полученного вязкого р-ра известным способом отливают пленку. На пленку наносят подслой, необходимый для скрепления с фотографич. слоем. При удалении в сушильной камере при т-ре 100—120° из пленки остаточных р-рителей выделения П не наблюдается. Подслой после высыхания пленки остается прозрачным. Прочность сцепления фотографич. слоя с пленкой достаточная. Смешанные эфиры фосфорной к-ты и *n*-оксифенилбензоатов пригодны также для пластификации нитроцеллюлозы.
Б. Коростылёв

71898 П. **Материалы, модифицированные уретаном. Унру, Смит** (Urethane modified materials. Unruh Cornelius C., Smith Albert C., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2768154, 23.10.56

Полимерные органич. соединения, содержащие в молекуле одну или несколько функциональных OH-групп, модифицируют р-цией с карбоксиизоцианатом ф-лы: $OC{=}N{-}R{-}COOR'$, где R и R′ — ацильные, арильные или аралкильные группы. При этом OH-группы полимера преобразуются в уретанкарбоксилаты ф-лы $-OCONH{-}R{-}CO_2R'$ (I); после кислотного или щел. гидролиза I образуются соответствующие уретанкарбоновые к-ты. При взаимодействии I с азотсодержащими в-вами, напр. первичными и вторичными аминами, образуются карбамидуретаны, характеризующиеся группой $-O{-}CONH{-}R{-}CONR'_2$. Гидроксилсодержащие полимерные материалы, напр. целлюлоза и ее частично замещ. эфиры, поливиниловый спирт, поливинилацеталь и др. легко модифицируются указанным путем, и получающиеся при этом продукты вследствие их высокой гидрофильности могут быть применены в произ-ве фотографич. материалов для изготовления всякого рода водорастворимых покрытий. Напр., карбоксиметилуретан поливинилового спирта растворим в воде и может быть применен в качестве связующего в-ва для суспензии светочувствительного галоидного серебра. Пример. 10 *г* хорошо просушенной ацетилцеллюлозы (17% ацетильных групп) выдерживают в течение 12 час. в 100 *мл* сухого пиридина. Затем в смесь добавляют 20 *г* этилизоцианата. Реакционную смесь нагревают в течение 2 час. на паровой бане при перемешивании. Полученный желтоватого цвета прозрачный р-р разбавляют ацетоном и фильтруют. Фильтрат медленно вливают в 3 *мл* воды при перемешивании. Белый волокнистый осадок отжимают и растворяют в диоксане, а р-р снова выливают в воду. Полученный этилацетоуретан ацетилцеллюлозы промывают водой и сушат. Продукт содержит N 5,9% и OC_2H_5 16,6%.
Б. Корыстылёв

71899 П. **Способ изготовления галоидосеребряных эмульсий. Мод** (Method of making a silver halide emulsion. Moede Jerome Albert) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2772165, 27.11.56

Для удаления воды и растворимых солей галоидосеребряную эмульсию (Э), содержащую водопроницаемый амфотерный коллоид (I), в частности желатину, смешивают с водн. р-ром, содержащим от 3 до 20% (к весу I) органич. высокополимера (II) (мол. вес от 5000 до 50 000), образующего комплексы с I при pH ниже его изоэлектрич. точки. При добавлении к-ты (напр., HNO_3, H_2SO_4, HCl) для доведения до pH ниже изоэлектрич. точки I осаждается комплекс I-II. Жидкую фазу отделяют декантацией, остатки растворимых солей из осадка удаляют промывкой водой. Осадок может быть легко пептизирован смешением с

р-ром щелочи. I применяют из группы в-в, включающей поливинилацетали, сополимеры алкилвинилового эфира и малеинового ангидрида, полигалактаны и фосфаты полиглицидилметакрилатов, содержащие большое число повторяющихся оксигрупп (эфирные, ацетальные или спирт. гидроксильные группы) и кислотных (в частности, SO_3H) групп или их солей со щел. металлами или аммонием. II растворим как в воде, так и в 1%-ной HNO_3, в конц-ии$\geqslant$1 вес. %. Особо указано применение сополимера метилвинилового эфира и малеинового ангидрида, а также частично ацеталированного 2-сульфобензальдегидом поливинилового спирта. С. Бонгард

71900 П. Способ изготовления светочувствительных материалов и их применение. (Procédé de fabrication de produits photosensibles, produits obtenus et leurs applications) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1112681, 16.03.56

Фотографические слои изготовляют центрифугированием разб. галоидосеребряной эмульсии (Э) в центрифуге с нанесенным на стенки желатиновым слоем на подложке, обращенной к стенкам барабана. Тип Э и разбавление ее 5%-ным р-ром желатины зависят от назначения фотографич. слоя. Для изготовления фотографич. материала, в котором эмульсионные зерна образуют непрерывный слой, содержащий 200 *мг* галоидного серебра (ГС) на 1 *дм* поверхности, 17 *мл* мелкозернистой Э разбавляют 100 *мл* 5%-ного р-ра желатины. Для изготовления однослойного препарата, в котором микрокристаллы ГС хорошо изолированы, 0,1 *мл* Э с зернами среднего размера разбавляют 100 *мл* 5%-ного р-ра желатины. pH и pBr р-ра желатины должны быть одинаковы с pH и pBr Э. Подбором сорта и толщины подложки и желатинового слоя, числа оборотов центрифуги, а также типа и степени разбавления Э, можно получать различные фотографич. материалы от богатых ГС тонкослойных пленок, в которых внешние поверхности микрокристаллов образуют сплошной слой, до толстослойных бедных ГС фотографич. материалов. Возможен последующий перенос изготовленных слоев на другие подложки, напр. на стекло. Указаны области применения таких светочувствительных материалов. Н. Спасокукоцкий

71901 П. Галоидосеребряная эмульсия с полимерным полиамином в качестве фиксатора кислых красителей. Грей (Silver halide emulsion containing a polymeric polyamine as an acid dye mordant. Gray Russell Houston) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2753263, 3.07.56

Фотографический материал содержит в желатиновом галоидосеребряном слое, по крайней мере, один полиамин (ПА) в качестве фиксатора кислых красителей. ПА содержит атомы С, Н и N и имеет полимерную цепь, включающую лишь атомы С. Атом N аминогруппы имеет по крайней мере один присоединенный к нему атом Н и соединен непосредственно с атомами С полимерной цепи одинарной связью (тип I) или через одну CH_2-группу (тип II). Указаны полимеры с повторяющими звеньями $-(CH_2CH_2)_nHC-(NHR)-$ (n от 3 до 40; R—H или алкил с 1—12 атомами С) и $-(CH_2CH_2CH_2CH_2)_nCH_2HC(CH_2NH_2)-$ (n — от 1 до 10). ПА имеет мол. в. 300—50 000 и нейтрализационный Э (вес. ПА для нейтр-ии одного весового Э сильной к-ты) от 50 до 1000, чаще от 150 до 500. ПА применяют преимущественно в форме солей, напр. уксусной к-ты. Слой пропитывают р-ром ПА (в 2%- или 3%-ном р-ре уксусной к-ты) или р-р ПА вводят в эмульсию перед нанесением на основу. Может быть введено от 2 до 100 *г* фиксатора (соли) на 100 *г* желатины. Преимуществом ПА, сильно связывающих кислые красители, является отсутствие вредного влияния на свойства и сохраняемость эмульсии. ПА также мало влияют на физ. свойства эмульсии и почти не дубят обычные слои. ПА получают восстановительным аминированием полимеров моноолефин-окись углерода (тип I) или восстановлением линейных полимеров, содержащих звенья акрилонитрила или α-метакрилонитрила (тип II). В примерах указано применение ПА, полученных: а) восстановительным аминированием поликетонов, изготовленных сополимеризацией этилена и окиси углерода в отношении 6 : 1, 6,9 : 1, 10,4 : 1; мол. в. 660, 1000 и 1480; нейтрализационный Э 574, 352 и 506 соответственно; восстановлением сополимеров бутадиенакрилонитрил и бутадиенметакрилонитрил при мол. соотношении 4 : 1 или 4,5 : 1. С. Бонгард

71902 П. Метод повышения сохраняемости щелочных проявляющих растворов. Вейде (Verfahren zur Erhöhung der Haltbarkeit von alkalischen Entwicklerlösungen. Weyde Edith) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 962767, 25.04.57

Сохраняемость щел. проявителей (П) существенно улучшается при добавлении к р-ру труднорастворимых окислов или гидроокисей металлов, в особенности Ca и Ba. Эти в-ва вводят в крупнозернистом виде для затруднения растворения их в П, и в таком кол-ве, чтобы в течение всего времени применения П они оставались в виде осадка, что обеспечивает постоянство pH П. Особенно целесообразно применение указанных в-в в фиксирующих П, так как образующийся при взаимодействии гидроокиси металла с CO_2 воздуха осадок труднорастворимого карбоната адсорбирует соли Ag и препятствует помутнению П. Пример. Для фиксирующего П, содержащего проявляющее в-во непосредственно в фотографич. слое, применяют следующий р-р: вода 1000 *мл*, Na_2SO_3 80 *г*, KBr 3 *г*, $Na_2S_2O_3$ 80 *г*, $Ca(OH)_2$ (зерна) 100 *г*, П такого состава может стоять в открытом сосуде ~ 2 недель без ухудшения свойств. Б. Коростылёв

71903 П. Фотографический процесс с переносом изображения. Ланд (Photographic image transfer process. Land Edwin H.) [Polaroid Corp.]. Пат. США 2759825, 21.80.56

В способе с диффузионным переносом скрытое изображение проявляется, а продукты р-ции переносятся в приемный слой и образуют позитивное изображение. Жидкость для проявления распределяется тонким слоем между поверхностями приемного слоя и светочувствительного слоя. В данном способе пленка обрабатывающей жидкости легко отделяется от приемного слоя и прилипает к негативному слою, поэтому в приемном слое остается миним. кол-во продуктов р-ции и стабильность отпечатков улучшается. Обрабатывающая жидкость поступает из контейнера, напр. трубки, присоединенной к одному из листов материала. Внутренний слой контейнера состоит из инертного материала, напр., из поливинилацеталя и ацеталей поливинилбутираля. Состав материала для внутреннего слоя: поливинилбутираля 60—72%, нитроцеллюлозы 10—23% и 5% дибутилсебацината; второй слой может быть из металлич. фольги — свинцовой или серебряной, третий — из крафт-бумаги. Для проявления применяют водн. р-р, содержащий проявляющее в-во, щелочь, в-во, образующее комплексное соединение с галоидным серебром, и пленкообразующее в-во, напр. Na-карбоксиметилцеллюлозу, Na-оксиэтилцеллюлозу и производные полиалканов, напр., поливиниловый спирт и Na-соли полиметилакриловой и полиакриловой к-т, в таком кол-ве, чтобы достигалась вязкость от 1000 до 200 000 *спуаз* (при 24°). В качестве проявляющих в-в рекомендованы гидрохинон, метол, *n*-аминофенол, *n*-фенилендиамин, диаминофенол, а в качестве комплексообразующих в-в — $Na_2S_2O_3$, $(NH_4)_2S_2O_3$, NaCNS. Обрабатывающая жидкость может содержать сульфит

в качестве сохраняющего в-ва и р-рителя галоидного серебра. П р и м е р. Вода 1860 *г*, Na-карбоксиметилцеллюлоза 117 *г*, Na_2SO_3 78 *г*, NaOH 74,6 *г*, $Na_2S_2O_3$ 14,5 *г*, лимонная к-та 38,5 *г*, гидрохинон 52 *г*. С увеличением светочувствительности эмульсии рекомендуется увеличивать содержание $Na_2S_2O_3$. Позитивное изображение можно улучшить введением в приемный слой в-в, способствующих осаждению ионов, образующих изображение, а именно: PbS, CdS, селенидов различных металлов и др. Эти в-ва наносят на поверхность приемного слоя в виде смесей с инертными материалами, напр. силикоаэрогелем, кизельгуром. Баритованную бумагу пропускают через р-р при соприкосновении с ним в течение 10 сек. Состав р-ра: $(CH_3COO)_2Cd$ 9 *г*, $(CH_3CO_2)_2Pb$ 0,3 *г*, $Zn(NO_3)_2$ 18 *г*, вода 100 *мл*. После сушки на бумагу наносят р-р: вода 270 *мл*, $(CH_3CO_2)_2Cd$ 27,8 *г*, $(CH_3CO_2)_2Pb$ 9,3 *г*, $Zn(NO_3)_2$ 55,6 *г*, силикоаэрогель 30 *г*, 3%-ный р-р Na_2S 94,7 *мл*. Для сцепления пленки со светочувствительным слоем, а не с приемным слоем на первый наносят особый подслой (от 1 до 3 μ), состоящий из гуммиарабика или поливинилового спирта, метил- или этилцеллюлозы. К. Мархилевич

71904 П. Материал для обработки фотографического слоя. Л а н д (Elément pour le traitement d'une couche photosensible. L a n d E d w i n H e r b e r t) [International Polaroid Corp.]. Швейц. пат. 322287, 31.07.57

Для обработки светочувствительного слоя с диффузионным переносом применяют слой, напр. пористой бумаги, содержащей жидкость (Ж) с в-вами для проявления; с одной стороны имеется мембрана, напр. из полистирола, которая может быть разорвана для выхода Ж; с другой стороны имеется тонкая пленка парафина или полиэтилена, предотвращающая испарение Ж. На мембране расположен второй слой пористого материала, обеспечивающий равномерное проникновение Ж в экспонированный слой. Светочувствительный материал имеет на прозрачной подложке из эфиров целлюлозы или суперполимера типа найлона или поливинила слой галоидосеребряной эмульсии. Предусматривается наличие в обрабатывающей Ж проявляющего в-ва, напр. гидрохинона, а также $Na_2S_2O_3$, образующего комплексные ионы с галоидным серебром со скоростью, меньшей скорости проявления слоя. В экспонированных участках происходит процесс проявления, а в неэкспонированных образуются комплексные соли Ag, диффундирующие в приемный слой, где они восстанавливаются и образуют позитивное изображение. Обрабатывающая Ж может содержать пленкообразующее в-во, напр. высокополимерное в-во, способное при испарении Ж образовать твердую пленку, которая может служить для образования изображения. Описываются другие способы применения обрабатывающей Ж, которая может быть заключена в контейнер в виде трубочки, включаемой в светочувствительный материал между эмульсионным слоем на подложке и промежуточным слоем, находящимся на приемном слое. Промежуточный слой регулирует поступление Ж в приемный слой. Можно сначала проявить экспонированный слой и использовать оставшийся проявитель для образования в приемном слое позитивного изображения в результате р-ции проявителя с солью металла, содержащейся в приемном слое. П р и м е р. Приготовляют р-р 20 *г* $HgNO_3$ в 200 *мл* 3%-ной HNO_3. Погружают в этот р-р на 2 мин. баритованную бумагу для слоя-приемника, удаляют избыток р-ра и погружают на 2 мин. в 10%-ный р-р NaCl, а затем сушат при обыкновенной т-ре. Покрывают одну из обработанных поверхностей слоем поливинилового спирта толщиною 0,015 *мм*. В качестве обрабатывающей Ж рекомендован р-р: вода 1860 *мл*, Na-карбоксиметилцеллюлоза 116 *г*, Na_2SO_3 78 *г*, NaOH 74,6 *г*, лимонная к-та 38,5 *г*, гидрохинон 52 *г*. Ж распределяется между эмульсионным слоем и промежуточным слоем, расположенным на приемном слое. Проявление заканчивается до момента пропитывания промежуточного слоя. Избыток проявителя, поступивший из светочувствительного слоя через промежуточный слой в приемный слой, восстанавливает $HgNO_3$ с образованием черных частиц кол. Hg. К. Мархилевич

71905 П. Способ получения цветных фотографических изображений. Д р е й ф у с с (Verfahren zur Herstellung farbiger photographischer Bilder. D r e y f u s s P a u l) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 318850, 15.03.57

Для получения цветных, в основном двухцветных изображений (И) цветоделенные серебряные И, зарегистрированные в различных участках фотографич. слоя, последовательной обработкой переводят в И из красителей различного цвета. При этом используется тот факт, что Ag И при обработке в определенных р-рах переводится в растворимую в фиксаже соль при одновременном восстановлении в-ва (I), служащего для образования окрашенного И (напр., восстанавливающиеся красители, в частности, азокрасители, применяемые в способе с отбеливанием красителя серебром), и окисление Ag протекает лишь в присутствии I. Печать на светочувствительный слой проводят таким образом, чтобы цветоделенные И были возможно более полно разделены по толщине слоя. Напр., применяют ортохроматич. слои, прокрашенные желтым фильтровым красителем. При печати синими лучами И располагается у поверхности слоя, при печати зелеными лучами по всей толщине. На слоях, имеющих поверхностную оптич. сенсибилизацию и прокрашенных тартрацином, достигается лучшее разделение И при печати синими лучами со стороны основы, а зелеными лучами со стороны эмульсии. После черно-белого проявления, фиксирования и промывки для удаления фильтрового красителя слой обрабатывают в р-ре I. Конц-ию I, pH р-ра и т-ру выбирают так, чтобы I диффундировал в слой на небольшую глубину. Применяют также I, медленно диффундирующие или поверхностно окрашивающие слой. I закрепляют в слое последующей обработкой р-ром, напр. 2-нафтилбигуанидхлорида. Затем слой обрабатывают в р-ре: NaCl 50 *г*, HCl конц. 80 *мл*, тиомочевина 4 *г*, 2-окси-3-аминофеназина 10 *мг*, 2,3-диметилхиноксалина 30 *мг*, воды — до 1 *л*. На участках, где было поверхностное серебряное И, I разрушается. После фиксирования в слое остается одно обращенное частичное И из I и второе цветоделенное серебряное И. Остаточное Ag переводят в AgBr и после обычного цветного проявления получают прямое И из красителя желаемого цвета. При последующей печати с полученного И на соответственно сенсибилизированные слои, обрабатываемые таким же способом, можно получить нормальное двухцветное И. С. Бонгард

71906 П. Цветной репродукционный процесс. Ю ц и (Photographic color reproduction process. Y u t z y H e n r y C.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2756142, 24.07.56

При цветной репродукции съемку производят на 2- или 3-слойном фотографич. материале, слои которого чувствительны к лучам различных зон спектра и содержат недиффундирующие компоненты (К) цветного проявления. При проявлении производными *п*-фенилендиамина (I) в слоях образуются недиффундирующие красители. Непрореагировавшие К обработкой переводят в диффундирующую форму, эмульсионные слои приводят в контакт со спец. приемным слоем (ПС) и создают условия для диффузии в него К. В ПС при окислительной конденсации К с I образуется позитивное изображение из красителей. Подходящими К являются обычные К, к молекулам которых присоединен остаток, включающий замещ. металлом, в частности Ag, имино- или меркаптогруппу.

24*

Особо указаны К, содержащие замещ. тиогликолильную группу. Такие К переводятся в диффундирующую форму обработкой слоя в кислом фиксаже, а перенос осуществляется контактом ПС при щел. среде. Процесс протекает также при контактировании проявленных слоев с ПС, содержащим щел. фиксирующий р-р. Краситель в ПС получают, в частности, пропитыванием его р-ром I и последующего окисления 2%-ным р-ром $K_3Fe(CN)_6$. I могут быть также предварительно введены в эмульсионные слои и вместе с К диффундировать в ПС. Пример. Перед приготовлением р-ров К предварительно получают высокодисперсную суспензию (II) AgCl, для чего к 750 *мл* 3,3%-ного водн. р-ра обеззоленной желатины приливают одновременно при перемешивании смесь 70 *мл* 1 н. KCl и 25 *мл* 2 н. KBr, доведенную водой до 125 *мл*, и 125 *мл* 0,64 н. р-ра $AgNO_3$. Для изготовления р-ра голубой К 5,35 *г* анилида 5-хлор-2-окси-4-метилтиогликолевой к-ты, 40 *мл* этанола и 4,4 *мл* 20%-ного р-ра NaOH нагревают до 44—49° (5—8 мин.), добавляют 35 *мл* воды и при перемешивании вводят в 400 *г* II. Для изготовления р-ра пурпурной К смесь 5,5 *г* *n*-ацетилтиогликолиламино-ω-цианоацетофенона, 40 *мл* этанола и 8 *мл* 20%-ного водн. р-ра NaOH нагревают до 55—60°, перемешивают 10 мин., разбавляют 35 *мл* воды и вводят в 400 *мл* II. Смесь 2,2 *г* желтой К ω-бензоил-4-(*n*-ацетилмеркаптоэтансульфамидо)-ацетанилида, 16 *мл* этанола и 1,54 *мл* 20%-ного водн. р-ра NaOH нагревают при перемешивании до 46—49° и выдерживают 10 мин. После добавления 6 *мл* воды р-р медленно добавляют к 100 *г* II. Голубую К (194 *г*) смешивают с 112 *г* красночувствительной эмульсии; пурпурную К (75 *г*) — с 56 *г* зеленочувствительной эмульсии; желтую К (140 *г*) — с 91 *г* синечувствительной эмульсии и наносят на основу в указанной последовательности. Между слоями наносят прослойки и желтый слой. Экспонированную пленку проявляют цветным проявителем и фиксируют (1 мин.) недубящим кислым фиксажем, напр. $Na_2S_2O_3$ 240 *г*, Na_2SO_3 10 *г*, $NaHSO_3$ 25 *г*, воды до 1 *л*. После фиксирования К способны к диффузии в присутствии щелочи. Промытую влажную пленку приводят в контакт с ПС, предварительно набухшим в 10%-ном р-ре Na_3PO_4. После разделения обрабатывают ПС р-ром I (1 мин.) и затем 2%-ным р-ром $K_3Fe(CN)_6$. Далее ПС с изображением из красителя рекомендуется обработать отбеливающим Ag и фиксирующим р-рами. С. Бонгард

71907 П. Защитные слои для цветных фотографических материалов, препятствующие росту плесени. Макки (Fungus resistant overcoating for color silver halide emulsion layers. Mackey E. Scudder) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2762708, 11.09.56

Для предотвращения роста плесени на цветные фотографич. материалы при их хранении в условиях тропич. и субтропич. климата. наносят защитный слой, содержащий продукт (I) соединения формальдегида с производным гидантоина (II) ф-лы CONHCONHC(R, R′) или CONHCONHCCH$_2$—Z—CH$_2$, где R и R′ — H, алкил, аллил, оксиалкил или алкоксиалкил; Z — 2-валентная метиленовая группа для замыкания 5- или 6-членного алифатич. цикла. I наносят в кол-ве от 0,03 до 1,4 *г* на 1 $м^2$ пленки. При нанесении защитного слоя на неэкспонированную пленку его действие продолжается и после обработки, так как I не вымывается из слоя. Особо указаны монометилол-5,5-диметил-, монометилол-5-метил- и монометилолгидантоин, а также водорастворимый смолистый продукт конденсации формальдегида с 5,5-диметилгидантоином. С. Бонгард

71908 П. Проявитель для ксерографии. Ландриган (Xerography developer composition. Landrigan Richard B.) [The Haloid Co.]. Пат. США 2753308, 3.07.56

Проявляющий порошок (I) для ксерографич. изображений содержит частички из пигментированной искусств. смолы размером < 20 μ, преимущественно 2—10 μ. Эти частички включают содержащую канифоль фенолформальдегидную смолу (II), 5—10% пигмента (напр., черной сажи) и от 5 до 45%, предпочтительно ~ 25%, поливинилбутираля. II содержит 1—8 ч. канифоли на 1 ч. фенолформальдегидной смолы. I имеет т. размягч. ~ 118—125°, т. пл. 142—149°. В-во I плавится при т-ре < 177°, предпочтительно ⩽ 165°, и пригодно для изготовления отпечатков на бумаге. I можно применять с обычным носителем (Н), состоящим из индивидуальных больших сферич. частичек, покрытых, напр., полимеризованным акриловым или метакриловым эфиром. Среднее отношение Н к I порядка 100 : 1. Остаточный I легко удаляется с ксерографич. изображений, что позволяет проводить > 1000 ксерографич. циклов без образования пленки на ксерографной пластинке. Пример. Для получения I нагревают смесь из 25% поливинилбутираля, 5% черной сажи и 70% II (амберол F-71). Затем смесь размалывают для равномерного распределения сажи в смоле и тонко размельчают в шаровой мельнице до размеров частиц 2—5 μ. Полученный I дает чистые, резкие и исключительно черные изображения удовлетворительного контраста. При применении I из смеси 10 % сажи, 25% поливинилбутираля и 65% II получают несколько более плотные изображения. С. Бонгард

См. также: Фотовосстановление 71724

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

71909. Удельные массы некоторых компонентов, входящих в состав бездымных порохов. Таверны (Masse spécifiques de quelques constituants des poudres sans fumée. Tavernier Paul), Mém. poudres, 1957, 39, 253—296 (франц.)

Пользуясь правилом аддитивности Коппа и различными поправками на т-ру и объем, рассчитаны (с точностью < 1%) и приведены уд. массы многих органич. и неорганич. в-в, входящих в состав бездымных порохов: нитроцеллюлозы, нитроглицерина, динитродигликоля, динитроэтиленгликоля, динитротриэтиленгликоля, тринитрометилтриметилолметана, пентрита, нитрогуанидина, ди- и тринитротолуолов, нитронафталинов, динитроэтилбензола, гексогена, тетрила, гидроцеллюлозы, крахмала, ацетатов целлюлозы, триацетата метриола, дифениламина, централитов, акардитов, уретанов, фталида, камфары, карбазола, дициандиамидмедаминоксамида, вазелина, графита, этил-, бутил- и амилфталатов, различных р-рителей, воды, некоторых солей K, Na, Ca, Ba, Mg и др. М. Фишбейн

71910. К вопросу об исследовании горения пороха под малыми давлениями в незамкнутых объемах. Тавернье (Contribution à l'étude de la combustion de la poudre sous faible pression dans un récipient non clos. Tavernier Paul), Mén. poudres, 1957, 39, 357—379 (франц.)

Приведены научно-технич. методы расчета предельных загрузок пороха в смесительные бочки, полировальные барабаны, сушильные камеры и другие незамкнутые вместилища и возникающие при этом

давлении. Показано, что несчастные случаи при этом можно предотвратить, снабжая такие установки отверстиями, через которые газы, образующиеся при взрыве, выделяются в атмосферу при меньших давлениях, не вызывающих разрушения. М. Фишбейн

71911. **Чувствительность инициирующих взрывчатых веществ к нагреванию и удару и их взаимное влияние.** Ратсбург, Штадлер (Über die gegenseitige Beeinflussung von Zündstoffen hinsichtlich Empfindlichkeit gegen Wärme und Schlag. Rathsburg H., Stadler H.), Explosivstoffe, 1958, 6, № 4, 67—68 (нем.)

Исследовалась чувствительность к нагреванию и удару гремучей ртути, тринитрорезорцината Pb (Pb-I) (трицината), пикратов I, тетразена, а также динитрофуроксанкалия метилазауролового I, различных тринитрофлороглюцинатов I, динитрорезорцината I, гексанитродирезорцината I, метилендиизонитрамата I, диизоаминотетразола I, нейтр. и основного азотетразола I и т. п. и их смесей, напр. тетразена и трицината гремучей ртути и трицината, тетразена и динитрофуроксан-K и др., в присутствии сенсибилизаторов и флегматизаторов, в качестве которых применялись те же в-ва. Показано, что добавка небольшого кол-ва тетразена к трицинату повышает его чувствительность к нагреванию и удару, а добавка трицината к тетразену понижает. Такое же сенсибилизирующее действие проявляет тетразен и по отношению к менее чувствительному азиду-I. Для этой цели бывает достаточно добавить 3—5% сенсибилизатора. М. Фишбейн

71912 П. **Усовершенствование кумулятивных зарядов** (Perfectionnements aux charges creuses) [Soc. de Prospection Electrique, Procédés Schlumberger]. Франц. пат. 1136084, 9.05.57

Запатентованы кумулятивные заряды, применяемые для бурения, отличающиеся тем, что между кумулятивной выемкой взрывчатого в-ва и его оболочкой помещают слой в-в толщиной ~ 1 *мм*, горение которых сопровождается сильной экзотермич. р-цией. В качестве таких в-в можно применять смесь окиси железа с алюминием, реагирующую по р-ции $Fe_2O_3 + Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$, а также следующие составы: Ti + C; 2Ca + 2Si; 8Al + $3KClO_4$; $3PbO_2$ + 4Al. М. Фишбейн

71913 П. **Способ изготовления пыжей и других вспомогательных средств.** Кинг (Shot shell wad and method of making. King William N.) [Federal Cartridge Corp.]. Пат. США 2759852, 21.08.56

Запатентовано в качестве материала для изготовления пыжей, набивок и прокладок применение смеси 58—72% измельченной древесной коры, 75% которой не проходит через сито 28 меш, и 42—28% какого-либо связующего, напр., бутадиен-акрилонитрилового сополимера. Смесь прессуют под давл. 35—140 *кг/см²*. М. Фишбейн

См. также: Горение двухкомпонентных порохов при низких давлениях 70127. Характер вспышки некоторых ВВ 70128

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

71914. **Облагораживание угля и техника производства газа.** Реринк (Kohleveredlung und Gastechnik. Reerink Wilhelm), Gas- und Wasserfach., 1957, 98, № 34-35, 886—891 (нем.)

Обзор.

71915. **Изменение электрического сопротивления при нагревании.** Агроскин А. А. (Die Änderung des elektrischen Widerstandes von Kohle beim Erhitzen. Agroskin A. A.), Bergakademie, 1957, 9, № 6, 286—294 (нем.)

Проведено определение уд. электрич. сопротивления (УС) различных углей при т-рах до 800°. В области т-р 200—800° УС подчиняется ур-нию: $\log \varrho = a - bt$, где ϱ — УС в *ом см*, t — т-ра в °С, a и b — константы. Приведены данные о зависимости УС от т-ры, напряжения, скорости нагрева и степени метаморфизма углей. Г. Стельмах

71916. **Влияние окисления на теплотворность южночешского лигнита.** Душак (Vliv oxydace na spalné teplo jihočeského lignitu. Dušák V.), Paliva, 1957, 37, № 11, 386—387 (чешск.)

Проведено лабор. исследование зависимости между окисленностью южно-чешского лигнита и его теплотворностью при различной влажности образцов; последние высушивались на воздухе и в сушильном шкафу при 38, 40 и 42°. Установлено, что окисление лигнита, сказывающееся на его теплотворности, протекает уже в процессе высушивания. К. З.

71917. **Новая технологическая схема обогащения углей для коксования.** Малиновский В. А., Сб. информ. по обогащению и брикетир. углей, 1957, вып. 4, 21—30

Предлагается новая схема обогащения углей, позволяющая полностью автоматизировать процесс, с применением действующей в пром-сти аппаратуры. Особенности предлагаемой схемы: выделение шлама из мелкого угля (< 13 или < 6 *мм*) и промежуточного продукта после его дробления производят адгезионно-гидравлич. классификаторами; на флотацию поступают слив гидравлич. классификации исходного угля и промежуточного продукта и некоторое кол-во шлама, содержащегося в оборотной воде; в хвосты выводится основная минер. часть первичного шлама, а также шлама, образующегося при дроблении промежуточного продукта, кроме того непрерывно выделяется часть шлама, содержащегося в оборотной воде; в цикле процесса находится незначительное кол-во воды (лишь для заполнения аппаратуры и ведения технологич. процесса); сушке подвергаются только концентраты флотационные и с адгезионных барабанов. Приведены также некоторые другие особенности схемы. А. Вавилова

71918. **Повышение эффективности грохочения угля.** Пономарев И. В., Сб. информ. по обогащению и брикетир. углей, 1957, вып. 4, 33—38

Исследованы факторы, влияющие на эффективность грохочения угля. Найдено, что к. п. д. грохочения зависит от размеров сита, амплитуды колебаний, характера просеивающей поверхности, влажности и крупности угля, угла наклона грохота, а также от производственных условий: равномерной подачи и распределения угля по поверхности сита. Даны графики зависимости к. п. д. грохочения от перечисленных факторов. А. Вавилова

71919. **Обогащение угля в минеральных суспензиях за рубежом.** Дремайло П. Г., Попов А. А., Сб. информ. по обогащению и брикетир. углей, 1957, вып. 4, 49—50

Краткий обзор. Сообщается о широком распространении в Европе и США обогащения угля в минер. суспензиях, для приготовления которых используют преимущественно тонкоизмельченный магнетит. Приведены данные по зарубежным установкам, применяемым утяжелителям и методам регенерации суспензий; дана схема обогащения в магнетитовой суспензии (фирма Линк-Белт, США). А. Вавилова

71920. **Центральная углеобогатительная установка в Менверс-Майн (Англия).**— (Manvers Main central coal-preparation plant.—), Colliery Engng, 1957, 34, № 403, 368—377 (англ.)

Описание наиболее крупной английской углеобогатительной установки с номинальной производительностью 1320 *т/час.* В. Мокршанский

71921. Исследование кинетики термического разложения ископаемых твердых топлив. Смуткина З. С., Касаточкин В. И., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 5, 27—32

Кинетика разложения образцов сланца, богхеда и углей (У) разной степени метаморфизма определена по потере веса навески топлива 0,2 *г* при нагревании в токе N_2 при 300—500° в изотермич. условиях. Кривые выделения летучих в-в из бурых и каменных У имели одинаковый вид, но отличались от кривых сланца и богхеда. Для У найдены низкие значения кажущейся энергии активации в начальных стадиях процесса, тогда как у сланцев и богхедов она имела высокие значения уже с начальных стадий разложения. А. Ш.

71922. Обзор состояния техники коксования. Кёлер (Überblick über den Stand Kokereitechnik. Köhler Karl Heinz), Techn. Mitt., 1957, 50, № 11, 410—413 (нем.)

Необходимость рационализации коксового произ-ва в ФРГ вызвана ростом цен на уголь и относительно малым ростом цен на жидкие продукты коксования. Отмечаются тенденции к строительству крупных коксовых з-дов со сниженным до 25—30 кол-вом крупногабаритных печей в каждом блоке. Для охлаждения сырого коксового газа широко используются холодильники с поперечными трубами, вентиляторные башенные холодильники; сухой способ сероочистки заменен аммиачносодовым с последующим каталитич. окислением S преимущественно в H_2SO_4; достигнуто получение чистого сульфата аммония применением спец. центрифуг; применены новые конструкции цилиндрич. печей для отгонки бензола из поглотительных масел; для улавливания NH_3, H_2S и C_6H_6 из газа применяют преимущественно промыватели с дюзами; очистка бензола под давлением заменила старую кислотную очистку. Смола перерабатывается преимущественно централизованно на непрерывно действующих установках. Отмечаются успехи в деле обогащения углей для коксования. Н. Г.

71923. Коксование шихт со значительным содержанием газовых углей Кузнецкого бассейна. Чжу Цзы-Цянь, Сысков К. И., Кокс и химия, 1957, № 9, 36—39

Наличие разных т-р по длине печей позволяет при ящичном коксовании углей изучать температурный режим без изменения режима обогрева печей. Показана зависимость влияния температурного режима на качество кокса от выхода летучих в-в и возможность получения хорошего металлургич. кокса из шихт со значительным содержанием газовых углей Кузнецкого бассейна с помощью избирательного дробления и подбора режима коксования. Показатели качества кокса при испытании в микум-барабане и в стандартном барабане (Сундгрена) находятся в хорошем соответствии, поэтому следует провести работу по выяснению возможности замены стандартного барабана для производственной оценки кокса микум-барабаном. Найдено также, что в случае избирательного дробления получается более равномерная угольная шихта в смысле распределения петрографич. компонентов и минер. в-в по классам крупности, благодаря чему получается лучший кокс. М. Пасманик

71924. Лабораторные исследования коксуемости угольных смесей. Буайе (Études de laboratoire sur les mélanges de charbons. Boyer M.), Circ. inform. techn. Centre docum. sidér., 1957, 14, № 7, 1429—1431 (франц.)

Краткое сообщение о результатах лабор. работ по изучению коксуемости смесей пламенных жирных углей с коксовыми при крупности зерна 0,5—2 и 1—3 *мм* и зависимости спекаемости от состава и дробления смеси. Приведены также данные опытов по введению в шихту полукокса. Н. Гаврилов

71925. Окись азота в коксовом газе (генезис и очистка). Лефрансуа (Origine et élimination du bioxyde d'azote dans le gaz de four à coke. Lefrançois B.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 3, 193—197 (франц.; рез. англ., исп.)

Лабораторными опытами коксования угля в присутствии воздуха (с добавками пемзы) и в среде CO_2 и Ar установлено, что образование NO (I) идет за счет угля и O_2 воздуха. Конц-ия I в коксовом газе (КГ) достигает максимума через 5 час. от начала коксования, а затем падает до минимума (через 15 час.). Изучено влияние т-ры, давления и конц-ии O_2 на очистку КГ от I циклопентадиеном; отмечен положительный эффект этих факторов. Предложен метод «емкости» очистки КГ от I: газ под давл. 10—15 *кг/см²* проходит в течение 1—1,5 мин. через камеру (емкость) с т-рой 80—90°. Перед впуском газа в камеру рекомендуется добавка воздуха в кол-ве, соответствующем содержанию O_2 в газовой смеси $\sim$ 0,2%. А. Тяжелова

71926. Усовершенствование ректификации каменноугольной смолы на трубчатых установках непрерывного действия. Носалевич И. М., Брон Я. С., Очерет А. С., Кокс и химия, 1957, № 10, 36—38

Наращивание фракционных колонн до 43 тарелок позволило наладить систематич. получение 80%-ной нафталиновой фракции с высоким извлечением нафталина (от ресурсов в смоле). Освоена переработка этой фракции по схеме «кристаллизатор-пресс», минуя процесс промежуточного обогащения на центрифуге. При этом высота загрузки кристаллизатора $\leqslant$ 1 *м*, продолжительность охлаждения 16—20 час., спуск фракции из кристаллизатора начинается при 50—55°, т-ра прессования охлажд. фракции 45—50°. Извлечение нафталина при содержании его в смоле 9,5—10,5% составляет 64%. При освоении нафталинового пресса непрерывного действия СКМЗ схема переработки смолы и получения технич. нафталина будет переведена на непрерывный процесс. М. Пасманик

71927. Результаты работы установки по очистке бензола под давлением, производительностью 1000 *т* в месяц. Мюллер (Jahresergebnisse einer Benzol-Druckraffination für 1000 t/Monat. Müller Kurt), Gas- und Wasserfach, 1957, 98, № 27, 686—688 (нем.)

Дается описание установки по каталитич. гидроочистке сырого бензола под давлением, производительностью 1000 *т* в месяц и приводятся показатели и результаты ее годичной работы. Б. Энглин

71928. Новая марка каменноугольного бензола. Федорова Г. Н., Стандартизация, 1957, № 3, 65

Отмечены повышенные требования к качеству каменноугольного бензола по вновь утвержденному ГОСТ 8448—57. Б. Энглин

71929. Исследование химического состава тяжелого масла черемховского каменного угля. Князева М. С., Ланин В. А., Пронина М. В., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 4, 169—170

Тяжелое масло содержало (в %) нейтр. масла 78,5; фенолов 11,9; оснований 1,3; асфальтенов 8,1. Многократным хроматографированием нейтр. масла установлено содержание в нем (в %) на углеводородную часть предельных углеводородов 32,8; непредельных 21,7; ароматич. моноциклич. 18,6; ароматич. полициклических 26,9. Н. Гаврилов

71930. К статье «Конечное охлаждение газа с извлечением нафталина из воды смолой». Петренко Д. С., Кокс и химия, 1957, № 8, 62

Автор оспаривает ряд положений, высказанных в статье Файнгольд С. Г. и Шевченко А. И. (РЖХим,

1957, 24176), исходя из опыта работы Криворожского коксохим. з-да. Отмечена непригодность замкнутого цикла смолы при извлечении ею нафталина из воды в конечном холодильнике; смолу следует подавать не на верхнюю, а на 2-ю и 3-ю полки промывателя; т-ру подаваемой на промывку смолы следует повысить до 90—95°. Дается ряд практич. рекомендаций.
М. Пасманик

71931. **Влияние компонентов каменноугольного пека на его вязкостные свойства и коллоидную структуру. Баденхорст, Перолд** (The functions of the components of coal tar pitch with regard to its viscous behaviour and colloid structure. Badenhorst R. P., Perold G. W.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 1, 32—38 (англ.)

Каменноугольный пек с т. размягч. 37,3° разделен на фракции: нерастворимую (C_1) и растворимую (C_2) в пиридине, растворимую в толуоле, но нерастворимую в легком бензине (смолы), растворимую в легком бензине (масла). Исследовано влияние добавки к маслам каждой из фракций на термич. стабильность (ТС) и вязкостные свойства смесей. На основании определения и расчета вязкостей (η) по ф-лам Эйнштейна и Дикинсона подтверждена кол. структура смоляного пека. Ядром мицеллы является C_2. Мицелла окружена слоями более легких смол и р-рителя. С увеличением конц-ии C_2 возрастают интермицеллярные связи и η. Влияние компонентов на ТС смеси было незначительным. ТС дорожного битума не может быть улучшена только изменением состава. Е. Мильвицкая

71932. **Влияние технологических параметров на концентрацию фенолов в сточных водах коксохимических заводов. Седлак** (Vliv provozních podmínek na koncentraci fenolů v karbonisačních vodách koksoven. Sedlák M.), Paliva, 1957, 37, № 7, 231—233 (чешск.; рез. русск., нем.)

На двух коксохим. з-дах (один с печами системы Отто, второй — системы Копперс) в течение двух месяцев проведены наблюдения для установления зависимости между конц-ней фенолов в сточных водах и такими параметрами процесса коксования, как: т-ра в отопительных каналах, загрузка камер, влажность шихты, выход аммиачной воды, содержание азота в коксовом газе. Показано, что из этих показателей наибольшее влияние оказывает т-ра коксования: при снижении т-ры в каналах с 1200—1310 до $<1200°$ конц-ии фенолов повышались с 0,4—0,8 до 2 *г/л*. При сопоставлении условий работы двух з-дов сделан вывод, что повышение конц-ий фенолов и тем самым повышение рентабельности работы обесфеноливающих установок достигается применением двух барильетов и удлинением периода коксования. К. З.

71933. **Опыт работы обесфеноливающей установки Криворожского коксохимического завода. Белуха А. А., Сатановский С. Я., Вальский А. Я.**, Сообщ. Гос. союзн. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1957, вып. 19, 43—51

Показана зависимость эффективности обесфеноливания воды в скруббере от общей поверхности коксовой насадки и от ее состояния; нормальная работа скруббера определяется также постоянством режима аммиачных колонн. Перед подачей на аммиачную колонну аммиачная вода должна отстаиваться от смолы. Во избежание срыва форсунок их следует крепить не на резьбе, а с помощью фланцев. Для более равномерной работы обесфеноливающего скруббера следует автоматизировать подогрев в нем фенолятов и щелочи, подаваемой на насадку.
М. Пасманик

71934. **Коксохимическая промышленность бассейна севера Франции и Па-Де-Кале.**— (L'industrie de la carbonisation dans le bassin Nord-Pas-de-Calais.—), Echo mines et métallurgie, 1957, № 3506, 395—396 (франц.)

Краткое описание современных коксохим. з-дов и установок, ассортимента углей, поступающих на коксование, а также качества получаемого кокса.
Н. Гаврилов

71935. **Новый коксогазовый завод в Англии.**— (The new coking plant at Middlesbrough.—), Consult. Engr, 1957, 13, № 7, 151—153 (англ.)

Описание нового з-да в Саут Бенк на 150 печей производительностью 25 тыс. *т* угля в неделю.
Н. Гаврилов

71936. **Использование аммиачной воды, получаемой при сухой перегонке углей. Ло** (The utillisation of coal: use of ammoniacal liqour. Law W. W.), Gas World, 1957, 146, № 3821, 873—876 (англ.)

71937. **Исследование влияния двуокиси углерода на изменение характера продуктов термического разложения прибалтийских сланцев. Клюквин Н. А., Абаренкова Е. А., Тарасенкова Е. М.**, Тр. Ленингр. инж.-экон. ин-та, 1957, вып. 20, 117—125

Проведены опыты низкотемпературной перегонки сланцев в токе CO_2. Установлено, что введение CO_2 повышает выход смолы, одновременно увеличивая содержание в ней фракций, выкипающих при 225—325°; при пропускании CO_2 со скоростью 2,5 *л/час* получают наименьшее кол-во остатка $> 325°$, а увеличение этой скорости (так же, как и введение N_2) снижает содержание сульфирующихся углеводородов в бензинолигроиновых фракциях смол. Групповой состав дизельных фракций (225—325°) сланцевой смолы, полученной в токе CO_2, позволяет предположить наличие взаимодействия CO_2 с продуктами распада сланца.
А. Вавилова

71938. **Использование тепла продуктов воздушного дутья на станциях водяного газа. Ланда Я. А.**, Изв. Томского политехн. ин-та, 1957, 89, 63—74

71939. **Завод для газификации под высоким давлением бурых углей Виктории (Австралия). Бенни** (The Victorian brown coal high pressure gasification plant. Bennie Roy J.), J. Instn Engrs Australia, 1957, 29, № 3, 41—52 (англ.)

71940. **Проницаемость южно-абинских углей Кузбасса. Питин Р. Н., Еремин И. В., Чередкова К. И.**, Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1957, 7, 85—93

В лабор. условиях на приготовленных из углей образцах в форме цилиндров изучено влияние на проницаемость образцов предварительной термич. обработки. Установлено увеличение проницаемости при увеличении нагрева от 100 до 500°.
М. Липец

71941. **Диаграмма скоростей потоков в газопроводах генераторного газа низкого давления. Красный** (Krivka rýchlostí v potrubiach na generátorový plyn pri malých tlakoch. Krásny Rudolf), Chem. prûmysl, 1957, 7, № 9, 482—484 (словацк.)

На з-дских газопроводах диам. 500 и 700 *мм*, по которым транспортировались генераторные газы под низким давлением, проведены с помощью трубки Прандтля замеры скоростей газовых потоков по диаметрам. По полученным диаграммам скоростей подсчитывались средние скорости потоков, а по ним кол-ва транспортируемых газов.
К. З.

71942. **Развитие процессов газификации твердого топлива в Англии. Дент** (Developments in the gasification of solid fuels in Great Britain. Dent F. J.), Gas World, 1956, 143, № 3750, 1515, 1526 (англ.)
См. РЖХим, 1957, 38664.

71943. **К вопросу о смешении газов. Корчинский Е. К.**, Уч. зап. Ростовск. н.-Д. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 1, 159—171

Приводятся данные исследования процесса смеше-

ния газа и воздуха в смесительных устройствах, полученные на эксперим. стенде, в котором использовался генераторный газ с практически постоянным составом (содержание CO 28%). В различных точках смесителя определяли конц-ии CO. На основе обработки результатов даны кривые для расчета необходимой длины горловины смесителя, обеспечивающей хорошее смешение. Б. Энглин

71944. **Возможности использования илистых пород буроугольного месторождения в Конине (Польша).** Куль (Skaly ilaste towarzyszące węglom brunatnym w Koninie i możliwości ich wykorzystania. Kuhl Jan), Mater. budowl., 1958, 13, № 1, 2—3 (польск.)

По данным хим. и минералогич. анализов илистых пород, подстилающих пласты бурых углей, обсуждается возможность использования этих пород для различных произ-в. К. З.

71945. **Очистка каменноугольного газа пропусканием через слой окиси железа.** Томпсон (Purification of coal gas using static beds of iron oxide. Thompson R. J. S.), Gas. J. 1957, 291, № 4909, 329—331 (англ.)

На основе опыта работы сероочистных сооружений на газовых з-дах, а также спец. исследований роли остановок при проведении очистки, намечаются пути к усовершенствованию известного способа очистки газа прпусканием через слой окиси железа. Рассматривая условия нормальной работы сооружений для очистки при обычных давлениях и т-ре газа, содержащего 11,5—16,1 *г/м*^{3} H_2S, автор приходит к выводу о целесообразности более частой смены поглотительного и окислительного циклов работы, проводя ее по крайней мере 1 раз в смену, что обеспечивает лучшее извлечение S, более высокую загрузку установки, возможность работы с газами, содержащими большие кол-ва H_2S и т. д. Н. Гаврилов

71946. **Производительность сероочистной установки и ее зависимость от высоты слоя очистной массы.** Гутте (Die Leistung der Schwefelreinigeranlage und ihre Abhängigkeit von der Schütthöhe der Reinigermasse. Gutte Georg), Neue DELIWA-Z., 1957, № 8, 274—275 (нем.)

Приводятся примеры расчета производительности сероочистной установки в зависимости от высоты слоя очистной массы. Б. Энглин

71947. **Подготовка газов к низкотемпературному разделению.** Апдеграфф (Gas prepurification for low temperature processing. Updegraff Norman C.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 6, 268—271 (англ.)

Рассмотрены общие методы предварительной очистки газов, подвергаемых низкотемпературному разделению, и кратко описаны промышленные способы очистки перед сжижением воздуха, H_2, He, коксового газа и газа для синтеза NH_3. Библ. 13 назв. Е. Мухина

71948. **Исследование пламени при сжигании твердых, в частности, пылевидных топлив.** Тауненд (La combustion des combustibles solides et le but des recherches sur le rayonnement des flammes relatives à la combustion du charbon pulvérisé. Townend D. T. A.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1957, № 496, 27—36 (франц.)

См. РЖХим, 1958, 9231.

71949. **Приборы для контроля процесса сжигания топлива.** Вукович (Važnost i način kontrole izgaranja. Vuković Vlado), Strojar.-tehn. vjesn., 1957, 11, № 1-2, 2—10 (словенск.)

Дано описание приборов для анализа дымовых газов: самопишущего газоанализатора фирмы H. Maihak и электрич. регистрирующих газоанализаторов фирм Siemens и A. E. G. К. З.

71950. **Метод измерения саморазогревания пылевидного угля.** Ньюман (A method for the measurement of heat generation in powdered coal. Newman P. C.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, 8, № 4, 162—167 (англ.)

Разработан метод определения саморазогревания угля или других тонко измельченных материалов в специально сконструированном аппарате, метод зависит только от тепловых характеристик изучаемого материала. Предложено новое решение ур-ния потока тепла при выделении его в сферич. и цилиндрич. телах. А. Шахов

71951. **Физические методы анализа в газовой промышленности.** Деншам, Гоф (The application of physical methods of analysis in the gas industry. Densham A. B., Gough G.), Gas World, 1957, 146, № 3805, 118—121 (англ.)

Обзор применяемых в газовой пром-сти методов анализа различных жидких, твердых и газообразных в-в, в частности анализа газовой смолы и ее фракций, определения в газе бензола, SO_2, H_2S, группового анализа минер. масел, общего газового анализа, определения содержания рассеянных элементов в углях и продуктах их термич. переработки и т. д. Обзор состоит из разделов: адсорбционная спектроскопия в УФ-, видимой и ИК-областях, эмиссионная спектроскопия, флуоресцентная спектроскопия, хроматография, газо-жидкостная хроматография, применение радиоактивных изотопов, полярография, рентгеноструктурный анализ, спец. виды анализа (термич., магнитный). Библ. 96 назв. И. Большо[в]

71952. **Качественный и количественный анализ полученных из смол тяжелых масел при помощи газовой хроматографии.** Дюпир, Боткен (L'analyse qualitative et quantitative des huiles lourdes de goudron par chromatographie gazeuse. Dupire F., Botquin G.), Analyt. chim. acta, 1958, 18, № 4, 282—290 (франц., рез. англ.)

Описан метод газовой хроматографии для быстрого качеств. и колич. анализа нафталиновых, антраценовых и поглотительных масел. Предложен простой прибор для условий промышленных лабораторий и простой метод расчета. Приведен состав нескольких масел, определенный упомянутым способом. А. Некрасов

71953 Д. **Промышленная оценка качества углей Подмосковного бассейна.** Огарков В. С. Автореф. дис. канд. геол.-минералог. н., Ленингр. горн. ин-т, Л., 1957

71954 Д. **Применение радиоактивных излучений для решения некоторых задач углеобогащения.** Горошков В. Д., Автореф. дис. канд. техн. н., Ин-т горючих ископаемых АН СССР, М., 1957

71955 Д. **Исследование процесса флотации углей в электролитах.** Харламов В. С., Автореф. дис. канд. техн. н., Ленингр. горн. ин-т, Л., 1957

71956 Д. **Производство металлургического кокса из углей Иркутского бассейна.** Огнев Р. К. Автореф. дис. канд. техн. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1958

71957 Д. **Исследование химического состава легких и средних фракций дегтей термического разложения торфа твердым теплоносителем.** Будяк Н. Ф. Автореф. дис. канд. хим. н., Ин-т горючих ископаемых АН СССР, М., 1958

71958 Д. **Исследование в области применения подвижных насадок и в процессах переработки твердых топлив.** Эм Тхэ-ден. Автореф. дис. канд. техн. н., Моск. ин-т тонкой хим. технол., М., 1957

71959 С. **Каменный уголь. Подготовка проб для анализа** (Węgiel kamienny. Przygotowanie próbek analitycznych). Польск. стандарт, G-04504: 1955

71960 С. **Методы анализа и испытаний угля и кокса. Часть 2. Общая влажность кокса** (Methods for the analysis and testing of coal and coke. Part 2. Total moisture of coke.). Англ. стандарт 1016, Part 2, 1957

71961 С. **Каменноугольный кокс. Сортамент** (Koks z węgla kamiennego. Sortymenty). Польск. стандарт. С-02051; 1956

71962 С. **Продукты переработки угля. Ксилол 120/145** (Produkty węglopochodne. Ksylol 120/145). Польск. стандарт С-97026; 1956

71963 С. **Продукты переработки угля. Трикрезол** (Produkty węglopochodne. Trójkrezol). Польск. стандарт С-97024; 1957

71964 П. **Аппарат для очистки газа. Алмгуист** (Epurateur de gaz. Almguist Wallace E.) [Cie Française Blaw-Knox]. Франц. пат. 1129035, 15.01.57

Патентуемый аппарат служит для удаления из газа пыли путем промывки его жидкостью, напр., маслом. Он характеризуется наличием сепаратора, представляющего собой камеру, ввод в которую расположен таким образом, чтобы обеспечить турбулентное движение смеси газа и жидкости, поступающей в сепаратор. На стенках камеры расположены наклонные полки, по которым стекает масло и которые направляют его в нижнюю часть камеры. Направляющие у входа газо-масляной смеси в камеру расположены в нижней ее части, где имеются перегородки, предохраняющие от попадания отделившегося масла обратно к входным отверстиям. В сепаратор газ попадает из расширителя. Проходы, соединяющие расширитель с сепаратором, имеют площадь на 20—40% меньше площади ввода газа в расширитель.

Н. Богданов

См. также: Происхождение углей 70442, 70443. Св-ва тверд. горюч. ископ. 70345. Переработка сланцев 71638. Очистка газов 71077, 71078. Сгорание топлив 71179, 71263. Очистка сточн. вод углепереработ. пром-сти 71277. Техн. безоп. при сжиг. топл. 71295, 71313

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редактор *М. О. Хайкин*

71965. **Технико-экономические вопросы производства химических продуктов из нефтяного сырья. Банчиу** (Aspecte economice ale chimizării petrolului. Banciu A. S.), Rev. chim., 1957, 8, № 11, 709—713 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Рассматриваются изменения происшедшие за последние годы в хим. пром-сти, в связи с получением из нефти ряда хим. продуктов, изготовлявшихся ранее из других видов сырья. Дается обзор продуктов, получаемых на нефтяной основе и применяющихся в важнейших отраслях народного хоз-ва Г. Бонвеч

71966. **Нефтехимия. II. Получение химических продуктов из нефти. Бойе** (Die Petrolchemie. II. Herstellung von chemischen Produkten aus Erdöl. Boye Erich), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 22, 749—751 (нем.)

Часть I см. РЖХим, 1958, 51511 М. П.

71967. **О развитии нефтехимической промышленности в ФНРЮ. Густавсон** (Něka pitanja o podizanju petrokemijske industrije. Neki opći problemi. Gustavson Per), Kemija u industriji, 1957, 6, № 5, 145—149; № 6, 164—166 (сербо-хорв.; рез. франц., англ., нем.)

Отмечается, что Югославия располагает нефтью, природным газом, углем и другим сырьем для пром-сти органич. синтеза. Дается обзор наиболее важных продуктов синтеза и отраслей пром-сти, где их можно использовать. Приведено экономич. обоснование для организации нефтехим. комбината. М. П.

71968. **Изучение коллоидных свойств нефти с помощью ультрацентрифуги. Рей, Уитерспун, Грим** (A study of the colloidal characteristics of petroleum using the ultracentrifuge. Ray B. Roger, Witherspoon Paul A., Grim Ralph E.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 10, 1296—1302 (англ.)

При длительном (до 12 суток) центрифугировании образцов сырой нефти из месторождений Иллинойса в ультрацентрифуге с ускорением 80 000 g нефть разделяется на 3 слоя и из нее выпадает осадок. Верхний слой окрашен в желто-зеленый цвет, средний — красноватый, нижний — черный. Плотность верхнего слоя меньше на 1% и вязкость — меньше на 20%, чем у исходной нефти. В темных и красноватых частицах двух нижних слоев, по-видимому, преобладают мальтены, свойства которых являются переходными от конденсированных ароматич. к алифатич. структурам. Вес темного осадка составляет до 2% от веса нефти. Осадок состоит из асфальтенов, нерастворимых в петр. эфире; диаметр частиц 30—40А, плотность 1,22—1,26 (определенные по скорости седиментации), мол. в. 20—30 тыс. Содержание Ni и V в осадке в 25—30 раз больше, чем в исходной нефти, но характерных для порфиринов полос в спектре поглощения спирт. экстракта из осадка не обнаружено. На стенках ячейки после центрифугирования образуется также тонкий слой осадка частиц глины размером 0,5—1 μ. Авторы считают, что в сырой нефти частицы асфальтенов пептизированы мальтенами.

И. Слоним

71969. **Применение термического дифференциального анализа к твердым нефтяным парафинам. Сообщение II. Парафины и изопарафины остатков от вакуумной разгонки нефтей Среднего Востока. Сообщение III. Константинидес, Валусси** (Analisi termica differenzenziale applicata alle paraffine solide da petrolis. Nota II. Paraffine ed isoparaffine da residui di distillazione sotto vuoto provenienti da grezzo Medio Oriente. Nota III. Constantinides G., Valussi S.), Rev. combust., 1954, 8, № 7-8, 545—550; 1955, 9, № 7, 595—606 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Сообщение I см. РЖХим, 1957, 78032.

71970. **Хранение жидких топлив. Монти** (Stoccaggio degli idrocarburi liquidi. Monti Enzo), Ingegneri. architetti costruttori, 1957, 12, № 3, 73—77, 79—82 (итал.)

Хранение жидких топлив в стальных наземных хранилищах связано с возможностью пожаров и взрывов, опасность чего сильно возросла в связи с развитием средств нападения. Более удобны и безопасны подводные хранилища, располагаемые в искусств. или естественных водоемах (напр., в море.). Подача топлива в хранилище осуществляется насосом, а выдача — за счет давления воды, в которую погружено хранилище. Вода поступает в хранилище по трубе, доходящей до его дна. При закрытом водяном кране давление в хранилище ниже внешнего давления, что устраняет потери топлива. Наиболее подходящий материал для таких хранилищ — железобетон.

Н. Богданов

71971. **Удельная проводимость нефтяных эмульсий. Петров А. А.**, Тр. Всес. исслед. и проектн. ин-т «Гипровостокнефть», 1958, вып. I, 352—377

На основании анализа теоретич. работ по проводимости (П) дисперсных систем и опытных данных по уд. П нефтяных эмульсий установлена зависимость П последних от П самой нефти, катафоретич. П диспергированных частиц и присутствия в нефти капель эмульгированной воды, обладающей другими электрич. свойствами. Рассмотрены условия образования проводящих структур. Библ. 19 назв. А. Вавилова

71972. Ввод в эксплуатацию дополнительных мощностей на действующих установках каталитического крекинга. Арнолд, Валентайн («Package» concept cuts expansion cost. Arnold T. Ben, Valentine Stephen), Oil and Gas. J., 1957, **55**, № 36, 97—99 (англ.)

Излагается техника ввода в эксплуатацию дополнительных мощностей на нефтезаводе фирмы Vickers Petroleum Co. (США), сводящая потери времени к минимуму. Применение блочного метода монтажа и пуска новых агрегатов позволило провести основные работы, не останавливая произ-ва. И. Большов

71973. Каталитический крекинг на каолине. Бейлер, Меркер, Шалл (How kaolin works for cat cracking. Beyler D., Maerker J. B., Schall J. W.), Petrol. Refiner, 1957, **36**, № 5, 213—215 (англ.)

В полузаводских и промышленных условиях проведено сравнительное испытание катализаторов крекинга: каолина (К), синтетического и бентонита. Найдено, что К дает более высокий выход бензина и с более высоким октановым числом, более стабилен при деактивации паром и высокой т-рой, пригоден для переработки высокосернистого сырья; скорость выгорания кокса с К значительно выше, чем с другими катализаторами. М. Павловский

71974. Ароматизация парафинов над стационарным и псевдоожиженным катализаторами в присутствии SO_2. Теплиц, Рид, Малони (Aromatizzazione di paraffine, con SO_2 su catalizzatori fissi e fluidizzati. Teplitz M., Reed R., Maloney J. O.), Riv. combust., 1957, **11**, № 4, 231—244 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

В присутствии SO_2 ароматизация *н*-парафинов и *н*-олефинов с катализаторами: Cr_2O_3-Al_2O_3 (I), Al_2O_3, MoO_2-Al_2O_3, активированный уголь и др.— протекала экзотермически и давала повышенный выход ароматич. углеводородов (АУ). С I при 500—515°, объемной скорости 0,75—1,03 *л/час* и мол. соотношении SO_2 : исходный углеводород = 0,70—1,25 : 1 получен выход АУ из *н*-гексана 26,5; гексена-1 38,2; гептена-2 45,0 об.%. Е. Покровская

71975. Экстракционная установка. Дей (The extraction section... high octane, low reforming severity. Day H. W.), Oil and Gas. J., 1957, **55**, № 21, 180—181 (англ.)

Экстракционная установка предназначена для получения из бензина крекинга и реформинга сырья для переработки в высокооктановое топливо реформингом в мягких условиях. Установка состоит из трех частей: форэкстракции для выделения тяжелых компонентов из первичного сырья, экстракции для удаления ароматич. углеводородов и колонны вторичной перегонки, выпускающей парафиновый рафинат для реформинга. Экстракция ведется р-ром гликоля. Экстракт фракционируется для получения средней ароматич. фракции авиационного топлива, а остаток — для получения моторного топлива. Мощность установки по сырью 7200 *м*³ в сутки. Приведена схема. И. Большов

71976. Исследование масла рециркуляции. Фукс, Неттесхейм (Untersuchungen über ein deutsches Recycle-Öl. Fuchs Walter, Nettesheim Gottfried), Erdöl und Kohle, 1957, **10**, № 6, 362—365 (нем.)

С помощью аддуктов с мочевиной и хроматографированием на колонке, заполненной силикагелем, Al_2O_3 и активированным углем, изучен состав масла рециркуляции (з-да в Хейде (ФРГ) (d_4^{20} 0,8984; $n^{20}D$ 1,5160; пределы кип. 225—400°). Найден примерно следующий состав масла (в %): изопарафинов, содержащих 3 группы CH_3 и неразветвленную цепь с 10—15 атомами С 14; изопарафинов с 5 группами CH_3 25; *н*-парафинов, в том числе C_{22}—C_{23} 8; *н*-парафинов в смеси с алкилнафтенами 6; алкилбензолов 3; алкилнафталинов 6; алкилфенантренов 25. Б. Энглин

71977. Непрерывный процесс производства нефтяных сульфонатов. (Continuous process makes petroleum sulphonates.—), Canad. Chem. Process, 1957, **41**, № 8, 72—73 (англ.)

В июне 1957 г. пущен первый в Канаде з-д произ-ва нефтяных сульфонатов натрия мощностью 3170 *т* в год. Сульфирование нефтяных фракций олеумом, отделение кислого гудрона, нейтр-ция продукта едкой щелочью и отгон лигроина осуществляются в непрерывном процессе. Далее следуют периодич. операции: 1) смешение нейтрализованного продукта с вторичным бутиловым спиртом и солевым р-ром, 2) разделение смеси на 3 слоя (нижний — неорганич. соли и низкомолекулярные органич. примеси; средний — сульфонат натрия, спирт, вода; верхний — непрореагировавший исходный продукт, спирт, вода), 3) концентрирование сульфоната отгонкой воды и спирта. С. Розеноер

71978. Применение нефтяных фракций в производстве керамических изоляторов в РНР. Дима, Попа, Дудулэ (Studii asupra preparării unui ulei utilizat în industria de electroizolatori ceramici din R. P. R. Dima M., Popa Eug., Dudilă V.), Bul. Inst. politehn. Iaşi, 1956, **2**, № 3-4, 117—128 (рум.; рез. русск., франц.)

Сообщается о положительных результатах опытов по замене древесной смолы (применявшейся в процессе изготовления электрич. изоляторов) фракциями румынской нефти (т. кип. > 200°) с небольшой примесью непищевых жиров или технич. мыла. Г. Бонвеч

71979. О затруднениях в работе нефтеперерабатывающих заводов, связанных с применением хлорированных растворителей при добыче нефти. Гатри, Хепп (Oil field use of chlorinated solvents plays havoc in refineries. Guthrie J. A., Hepp P. S.), Texas Oil J., 1957, **24**, № 5, 26—27 (англ.)

За последние 2 года в Техасе и Луизиане широко применялась очистка нефтепроводов и обсадных труб от отложений парафина с применением р-рителей, содержащих 30—90% хлорированных углеводородов. В дальнейшем р-рители попадают в нефть и подвергаются переработке вместе с ней. Однако при высоких т-рах и давлениях эти р-рители отравляют катализатор, вызывают коррозию аппаратуры, изменяют соотношение получаемых продуктов, ухудшают их качество. Иногда создается необходимость преждевременной остановки и очистки аппаратуры. Высказывается мнение о необходимости прекращения использования хлорированных р-рителей при добыче нефти. М. Пасманик

71980. Фурфурольная очистка смазочных масел.— (B. A. uses furfural refining.—), Canad. Oil and Gas Inds, 1957, **10**, № 11, 130—131 (англ.)

Описывается технологич. схема установки по очистке смазочных масел фурфуролом производительностью 460 *м*³ в сутки при работе на низковязком сырье и 230 *м*³ — на высоковязком сырье. Соотношение фурфурола и очищаемого масла варьируется от

1,4 : 1 до 3,5 : 1. Индекс вязкости при очистке повышается с 60—80 до 90—95. Дана схема установки.
Д. Дворкин

71981. **Применение саратовской опоки для регенерации автолов. Карякин В. Я.,** Сб научн. сообщ. в помощь пром-сти. Саратовск. автомоб.-дор. ин-т, 1956, вып. 4, 39—44

Производственными испытаниями доказана целесообразность применения для регенерации обработанных автолов саратовской опоки вместо дальнепривозной зикеевской. Работы ряда ин-тов показали, что применение опок Поволжья при очистке и регенерации бензиновых дистиллятов, трансформаторных, турбинных, автомобильных, а также растительных масел улучшает их эксплуатационно-технич. качества.
А. Вавилова

71982. **О продуктах присоединения мочевины к алифатическим соединениям нормального и разветвленного строения. Террес, Сур** (Über Harnstoff-Einschußverbindungen geradkettiger und verzweigter aliphatischer Verbindungen. Terres Ernst, Sur Somendra Nath), Brennstoff-Chemie, 1957, 38, № 21-22, 330—343 (нем.)

Изучен процесс образования аддуктов (А) мочевины (I) с различными алифатич. соединениями, а также аналогичные соединения с тиомочевиной. Установлено, что для образования А с I необходимо наличие определенного числа С-атомов в цепочке алифатич. соединений: для *н*-парафинов миним., для замещенных парафинов, изменяющееся в зависимости от кол-ва и положения замещающих групп, возрастающих до 17—18 по мере удаления их от конца цепи. По мере увеличения длины цепи устойчивость А возрастает. Стехиометрич. зависимости А I с указанными соединениями не имеется, но соотношение компонентов находится в линейной зависимости от числа С-атомов цепи. Константы равновесия (К) определены для 5 гомологов *н*-парафинов, *н*-олефинов-1, *н*-алкоголей-1, *н*-алкилбромидов и жирных к-т при 25, 40 и 50°. Установлена линейная зависимость между колич. соотношениями и lg K. С возрастанием длины цепи значение К уменьшается. Величины К с повышением т-ры увеличиваются. Эксперим. определение теплоты образования А хорошо совпадает с найденным по расчету из ур-ния Вант-Гоффа, связывающего тепло р-ции с константой равновесия и т-рой. Теплота р-ции находится в линейной зависимости от числа С атомов в цепи и резко меняется для различных функциональных групп.
Н. Гаврилов

71983. **Выделение ароматических углеводородов из нефтепродуктов силикагелем. Амэмия, Курокава, Кавагиси,** Сигэн гидзюцу сикэнсё хококу, Rept Resources Res. Inst. 1957, № 38, 36 pp., ill. (японск.; рез. англ.)

Описаны способ приготовления активного силикагеля и процесс адсорбции. К отмеренному кол-ву дистил. воды добавляется каплями при сильном перемешивании р-р силиката Na и HCl (10 н.) до pH 2 (индикатор тимол синий); содержание SiO_2 доводится до 7,0—7,7% и продукт оставляют на воздухе в течение 3 недель. Выделенный гель промывается дистил. водой до исчезновения Cl′, пропитывается в течение 2 дней р-ром HCl (0,2 н.), вновь промывается водой до исчезновения Cl′, сушится при 250° в течение 24 час. и измельчается (30—200 меш.). Адсорбционная способность продукта для толуола 23,2 *мл*/100 *г* (по методу Финка). Опыты проводились в стеклянной колонке диам. 6 *см*, высотой 47 *см*, загрузка геля 700 *г*; исследовались процессы адсорбции с раздельным применением двух десорбентов — парафинового углеводорода и ароматич., а также с применением в качестве десорбента смеси тех же углеводородов. В опытах по выделению ароматич. углеводородов из тяжелых фракций продуктов платформинга в качестве десорбентов применялись парафиновые углеводороды, кипящие в пределах 40—55°, толуол, ксилол и декалин.
Г. Марголина

71984. **Природный газ в Канаде. Кере** (Le gaz au Canada. Quéret Yvan), J. usines gaz, 1957, 81, № 10, 425—429 (франц.)

Природный газ был найден в Канаде в 1883 г., но только в 1947 г. после открытия крупных месторождений в провинции Альберта началось развитие газовой пром-сти. В 1956 г. было использовано 2 290 251 тыс. *м*³. К 1961 г. капиталовложения в этой отрасли пром-сти должны увеличиться на 2 млрд. дол. Развивается сеть газопроводов. Закончен трубопровод длиной 1000 *км*, соединяющий источники Альберта с Ванкувером. В настоящее время дебит газа составляет 11 млн. *м*³ в сутки и, по введении в строй дополнительных станций, будет доведен до 18 млн. *м*³. Транс-Канадский газопровод будет иметь длину в 3500 *км*. Он будет подавать газ от Альберты в провинции Монреаль и Квебек.
М. Пасманик

71985. **Влияние серы на антидетонационные свойства 100-октановых топлив. Анзелман** (What sulfur means to 100 100-octane fuels. Unzelman G. H.), Petrol. Process., 1957, 12, № 6, 70—76 (англ.)

Рассматриваются современные технологич. процессы, способствующие снижению содержания S в 100-октановых топливах; каталитич. реформинг крекинг-бензинов, селективное гидрообессеривание крекинг-бензинов на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при т-ре > 350° и давл. 20 *атм*; парофазное гидрообессеривание продуктов каталитич. крекинга, снижающее содержание S с 0,28 до 0,003% и соответственно повышающее октановое число этилированного бензина с 76 до 96; гидрофайнинг крекинг-фракций и др. Отмечается насущная необходимость развития новых процессов для удаления следов S-соединений из 100 октановых бензинов, содержание S в которых в настоящее время составляет в среднем 0,03—0,04%. Библ. 24 назв.
Г. Марголина

71986. **Топлива для ракетных двигателей. Бетрабет** (Rocket propellants. Betrabet R. V.), Bombay Technologist, 1957, 7, Febr., 107—109 (англ.)

Приводятся некоторые сведения по горению твердых топлив в ракетных двигателях. Изложены основные требования к топливам для ЖРД и краткая характеристика некоторых горючих и окислителей. Рассмотрены особенности сжигания топлив в камере ЖРД. Приведены элементарные примеры решения задачи создания межпланетной ракеты.
Л. Леснов

71987. **Устройство аппарата для подогрева перекиси водорода с помощью ее контролируемого разложения. Чинкель, Грейвс** (Development of an apparatus for warming hydrogen peroxide its own controlled decomposition. Tschinkel Johann G., Graves Arlin E.), Jet Propuls., 1957, 27, № 7, 796—798 (англ.)

В ракетных летательных аппаратах для поддержания т-ры в баке с 76%-ной H_2O_2 (I) в пределах выше ее т-ры замерзания от —30° до 27° применяется подогреватель из нержавеющей стали с уплотнениями из тефлона, помещенный в бак с I. С помощью калиброванных жиклеров в подогреватель подводится необходимое кол-во I, которая, проходя через камеру с катализатором, разлагается с выделением тепла, за счет которого т-ра в баке поддерживается на необходимом уровне.
В. Зрелов

71988. **Химическая промышленность в планировании производства ракетных снарядов. Джонстон, Лоренс** (The chemical industry in missile systems

planning. Johnston Stewart A., Lawrence Herbert R.), Industr. and Engng. Chem., 1957, 49, № 9, Part 1, 1348 (англ.)

В настоящее время произ-во управляемых ракетных снарядов (PC), особенно баллистических, осуществляется несколькими фирмами различного профиля, их работа организуется по общему плану, важное место в котором отводится предприятиям хим. пром-сти. Рассматриваются вопросы применения топлив для PC. В. Зрелов

71989. **Особенности промотирования плавленых железных катализаторов синтеза из окиси углерода и водорода, восстанавливаемых при высоких температурах. Башкиров А. Н., Каган Ю. Б., Локтев С. М., Щекин В. В., Гольдин С. А., Морозов Н. Г.**, Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1957, 10, 247—261

Проведенными опытами по синтезу углеводородов показано, что плавленые Fe-катализаторы, промотированные 4—6% Al_2O_3, 4—5% SiO_2 и 1—1,5% K_2O и отличающиеся после восстановления при 1000° активностью и стабильностью в синтезе углеводородов из CO и H_2 под давл. 20—25 *атм*, можно получить при любой последовательности введения промоторов, исключающей возможность хим. взаимодействия несвязанных K_2O и SiO_2 в процессе сплавления. А. Вавилова

71990. **Завод фирмы Sasol (Ю. Африка) по производству жидкого топлива из угля. Хогендорн, Саломон** (Sasol: World's largest oilfrom coal plant. Hoogendoorn J. C., Salomon J. M.), Brit. Chem., Engng, 1957, 2, № 6, 308—312 (англ.)

Подробное описание з-да по синтезу углеводородов и других продуктов из CO и H_2. Синтез проводится на установках со стационарным катализатором при 200—230° и давл. 24,5 *ат* и на установках с циркуляцией Fe-катализатора при 290—340° и давл. 18,5 *ат*. Приведены состав исходных газов и характеристика получаемых продуктов. В. Кельцев

71991. **Исследование процесса сгорания газообразных топлив на малолитражных двигателях. Мур** (Small engine studies of gaseous fuel combustion. Moore N. P. W.), Techn. J. Brush Group, 1957, 5, № 1, 23—27, 41 (англ.)

Рассматривается возможность изучения процесса сгорания газообразных топлив путем проведения испытаний на малолитражных двигателях; приведены данные о влиянии диаметра цилиндра, т-ры рабочей смеси и др. на детонационную стойкость различных топлив. Показано, что с помощью таких испытаний можно решить ряд практич. вопросов, связанных с работой многоцилиндровых двигателей на указанных топливах. А. Виппер

71992. **Зависимость физико-химических и эксплуатационных свойств смазочных масел от углеводородного состава и приемистость их к присадкам. Кулиев А. М., Кулиев Р. Ш., Алиев М. И.**, Тр. 1-й научн. сессии Совета по координации АН АзербССР, Баку, АН АзербССР, 1957, 86—106

См. РЖХим, 1958, 33857

71993. **Поверхностноактивные присадки к смазкам. Родзаевская В. Д., Билик Н. П.**, Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1958, № 4, 21—23

Исследовано влияние различных присадок на поверхностную активность (ПА) смазки ГОИ-54. Установлено, что ПА смазки повышается при добавлении к ней остатков, полученных в результате разгонки окисленного парафина в кубах (кубовый остаток) и в меньшей степени при добавлении окисленного грозненского церезина. Для выявления компонентов, влияющих на ПА смазки, окисленный синтетич. церезин, кубовый остаток и грозненский церезин разгоняли на фракции. Определение т-ры сползания образцов смазки ГОИ-54, содержащих по 0,5% каждой присадки, показало, что из фракций окисленного синтетич. церезина только спирто-бензольная повысили т-ру сползания. В кубовом остатке и окисленном грозненском церезине ПА отмечена только у асфальтетич. церезина только спирто-бензольная повысила грозненского церезина и некоторые высокосмолистые продукты (битум, нигрол, мазут) также могут улучшать ПА смазки. А. Нагаткина

71994. **Присадки к маслам и их действие. Смолхир, Мастин** (Lubricant additives and their action. Smalheer C. V., Mastin T. W.), J. Inst. Petrol., 1956, 42, № 395, 337—346. Discuss., 346—347 (англ.)

Рассматривается действие противозадирных присадок к гипоидным маслам и моющих присадок (МП), добавляемых к моторным маслам. На примере присадок к гипоидным маслам указывается на частые случаи несоответствия данных лабор. испытаний результатам, полученным при испытаниях в эксплуатационных условиях. При высоких нагрузках и многооборотности присадки к гипоидным маслам могут себя вести различно. Поэтому при эксплуатации в указанных условиях эффективное действие будут оказывать композиции только таких присадок, которые совместимы друг с другом. Свойства и действия МП увязываются с их составом и структурой. Особое внимание уделяется МП с повышенным содержанием металла (Ba, Ca). Отмечается, что лабор. методы испытания ПМ, как правило, не позволяют надежно оценить эффективность их действия. В дискуссии обсуждался вопрос о влиянии воды на эффективность МП. А. Виппер

71995. **Устойчивые против окисления трансформаторные масла. Хьюз, Вуд** (Passivated transformer oil. Hughes F., Wood L. G.), Oil, 1956, 3, № 5, 4—8 (англ.)

Показана слабая эффективность антиокислительных присадок при эксплуатации ингибированных трансформаторных масел (М). Наличие в М в растворенном состоянии даже 1 части Cu на миллион частей М сильно увеличивает интенсивность окисления. Сообщается о разработке присадок нового типа, пассивирующих действие проокислителей, но состав этих присадок не расшифровывается. Рекомендуется М «Трамор» (фабричная марка Manchester Oil Refinery Ltd), содержащее пассивирующую присадку; М подвергалось многолетним испытаниям и оказалось стабильным в различных условиях эксплуатации. Такие М используются также для конденсаторов и кабелей. Р. Липштейн

71996. **Исследование стабильности трансформаторного масла. Мозес, Косэчану** (Studiul stabilitații uleiului de transformator. Mozes Gheorghe, Cosăceanu Lidia), Electrotehnica, 1957, 5, № 9, 299—304 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Приведены результаты изучения антиокислительного действия 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезола и *n*-оксидифениламина на трансформаторные масла (ТМ) различных марок, а также технико-экономич. соображения по применению антиокислителей для повышения стабильности ТМ. М. Руденко

71997. **Смешиваемость синтетических масел Fluisil S 55 K и Polyran M 15 с хладагентами фреоном 13, фреоном 22 и их смесями. Лёфлер** (Die Mischbarkeit der synthetischen Öle «Fluisil S 55 K» und «Polyran M 15» mit den Kältemitteln Frigen 13, Frigen 22, bezw. mit Gemischen aus F 13 und F 22. Löffler Hans-Jürgen), Kyltekn. tidskr., 1957, 16, № 3, 97—100 (нем.); Kältetechnik, 1957, 9, № 5, 135—137 (нем.; рез. англ., франц.)

Приводятся данные по взаимной растворимости синтетич. масел Fluisil S 55 K (сложный бутиловый полиэфир кремневой к-ты), Polyran M 15 (полиэфир) и фреонов 13 и 22, а также их смесей в интервале т-р от 20 до −100°. В. Щекин

71998. **Стабильность авиационных консистентных смазок при хранении. Швенкер** (Storage stability of aircraft greases. Schwenker H.), NLGI Spokesman, 1957, 21, № 4, 10—14 (англ.)

Испытания смазок проводили в условиях климата пустыни, тропич. и комнатных. Смазки типов — эфирного, силиконового и нефтяные на мыльной основе испытывали в полукилограммовых банках, а первые 2 также в подшипниках. Эфирные смазки после 30 месяцев хранения при 55° в комнатных условиях или 36 месяцев хранения в тропич. условиях не показали заметного изменения рабочей пенетрации. Силиконовые смазки после первых 24 месяцев хранения при 55° в тропич. условиях показывали явную тенденцию к затвердеванию, однако после 30-месячного хранения вновь несколько размягчались, будучи, однако, значительно тверже. Те же смазки в комнатных условиях хранения, имея аналогичную склонность затвердевания, вновь уже не размягчались после 30-месячного хранения. Нефтяные смазки при хранении в тропич. условиях оказались сравнительно устойчивыми. Т. Мухина

71999. **Коллоидный графит и его влияние на трение и смазку, особенно в двигателях внутреннего сгорания. Часть II. Аугустин, Д'Анс** (Kolloidaler Graphit und sein Einfluß auf Reibung und Schmierung besonders in Verbrennungsmotoren. Teil II. Augustin Josef Udo, D'Ans Anna Maria), VDI-Zeitschrift, 1957, 99, № 14, 624—632 (нем.)

С помощью измерительных элементов установлено, что коллоидальный графит способен отлагаться на трущихся поверхностях двигателя, особенно при применении масел, содержащих присадки. Приводятся фотографии трущейся поверхности втулки цилиндра после 100 час. работы двигателя на масле без и с добавлением коллоидального графита. Часть I см. РЖХим, 1957, 75315. Б. Энглин

72000. **К вопросу отбора и подготовки к исследованию проб нефти и газа. Агаев Р. К.,** Азәрб. сәнае инст. әсәрләри, Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1957, вып. 16, 61—73 (рез. азерб.)

Основным условием правильного анализа пластовых нефтей является соответствие газонефтяной смеси пластовым условиям; должен быть правильно определен пластовой газовый фактор и правильно подобран фракционный состав газа. В связи с существованием взаимозависимости между исходными данными и результатами исследования предлагается применение и дается математич. обоснование метода приближенных расчетов. М. Пасманик

72001. **Современное состояние криоскопических методов анализа углеводородного состава нефтяных продуктов. Тиличеев М. Д.** В сб.: Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. М., АН СССР, 1957, 97—118

Описан термич. метод определения т-р кристаллизации и аллотропного превращения углеводородов; изложен криоскопич. метод определения чистоты углеводородов. На примере парафинов нормального строения C_6—C_9 описан и испытан криоскопич. метод определения индивидуальных углеводородов (точность 1—2 мол.% от испытуемой фракции). Описан также криоскопич. метод (в присутствии р-рителя) колич. определения ароматич. углеводородов в светлых нефтепродуктах и смазочных маслах. А. В.

72002. **Определение дисульфидов в лигроинах. Модифицированный метод восстановления цинком в присутствии уксусной кислоты при нагревании. Каркмер, Уокер** (Determining disulfides in petroleum naphtha. Modification of the acetic acid-zinc reflux method. Karchmeer J. H., Walker Marjorie T.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 85—90 (англ.)

Для получения более точных результатов при определении дисульфидов (I) в лигроинах методом Болла подробно изучены условия проведения отдельных стадий и предложен модифицированный метод, позволяющий определять I с полнотой до 99,6%. В новой модификации для восстановления I применяют 25 *г* Zn (20 меш), вместо 10 *г*. Для удаления летучих меркаптанов и H_2S из объема применено продувание током N_2 со скоростью 10 *л/час*. Продувание начинают через 1,5 часа после начала восстановления. Летучие меркаптаны и H_2S улавливаются 20%-ным р-ром NaOH при охлаждении льдом. По окончании опыта р-р оттитровывают потенциометрически водн. р-ром $AgNO_3$ (0,01*н*). Образующиеся при восстановлении I меркаптаны титруют потенциометрически спирт. р-ром $AgNO_3$ (0,01*н*) с помощью каломельного и Ag—AgS-электродов прямо в восстановленном р-ре, минуя стадию экстракции. Метод проверен на 17 индивидуальных дисульфидах различного строения и одной искусств. смеси. Н. Безингер

72003. **Лабораторное определение «дорожного» октанового числа топлив. Уибер** (How to find road octanes in the lab. Weber George), Oil and Gas J., 1957, 55, № 20, 112—113 (англ.)

Для лабор. определения «дорожного» октанового числа (ОЧ) предложено два метода: 1) этил-метод, по которому расчет ОЧ производится по ф-ле: дорожн. ОЧ = $A + B$ (ОЧ по иссл. методу) + C (ОЧ по моторн. методу) + D (% олефинов), где A, B, C и D — числовые коэф.; 2) метод Дюпон использует найденную опытным путем зависимость между ОЧ, полученным по модифицированному методу Юнионтаун, и средней величиной ОЧ, определенных по исследовательскому и моторному методу. В полученный результат вносятся поправки на содержание в топливе непредельных и ароматики. И. Большов

72004. **Вычисление октанового числа смесей. Нелсон** (How to compute octane number of blends. Nelson W. L.), Oil and Gas J., 1955, 54, № 20, 135—136 (англ.)

Октановое число смеси N рассчитывают по ф-ле $N = (CP_bN_b + PN_a)$ 100, где P_b — об.% добавки, P — процент основного компонента, N_b — октановое число добавки [в чистом виде или $(C_2H_5)_4Pb$ (I)]; N_a — октановое число основого компонента (в чистом виде или с I), C — коэф. Значение C определяется по кривым для различных систем добавка — основной компонент в зависимости от содержания добавки. Приведена диаграмма повышения октанового числа бензинов различного происхождения в результате добавки I. Н. Кельцев

72005. **О новом методе испытания масел на машине трения Виланда и его результатах. Кадмер** (Über eine neue Betriebsweise der Wieland-Ölprüfmaschine und ihre ersten Ergebnisse. Kadmer Erich H.), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 10, 669—675 (нем.)

На новой модели машины Виланда испытывались масла с разными противоизносными присадками (П) по принятому методу с повышающимися нагрузками через каждые 30 сек. и по новому методу продолжительного испытания, до трех час., с постоянной нагрузкой; определялись коэф. трения, износы, т-ры. Испытаны в масляных р-рах: $CBr_2{=}CBr_2$, $CCl_3{-}CCl_3$, C_6Cl_5OH, $C_6H_5CHCl_2$, хлорированные нафталин и дифенил, трикрезилфосфат, нитробензол 2,4-хлорнитрофенол, смеси амидов диарилфосфорных и диарил-

тиофосфорных к-т, типа $(C_6H_5O)_2P(O)NHX$, $(ClC_6H_4O)_2$-$P(O)NHR$, $C_6H_5P(NHR)_2$, где X—H или C_6H_5NH. Также испытаны: концентрат масла (М) для резания, три образца М для гипоидных и высоконагруженных шестерен, М с 1,5% пигментированного Zn, два образца М для тяжелых условий работы. А. Равикович

72006. **Исследование трения и износа при смазке хлорированными метилфенилсилоксановыми жидкостями. Бауэрс, Коттингтон, Томас, Зисман** (Friction and wear studies of chlorinated methylphenyl silicones. Bowers R. C., Cottington R. L., Thomas T. M., Zisman W. A.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 5, 943—950 (англ.)

72007. **Определение влажности изоляционных масел по методу Карла Фишера. Малерб** (Détermination du taux d'humidité des huiles isolantes par la méthode de Karl Fischer. Malherbe Michèle), Rev. gén. électr., 1957, 66, № 6, 59L—62L (франц.)

Для определения влаги в масле ее экстрагируют, добавляя к 100 *мл* масла 25 *мл* абс. CH_3OH и перемешивая $\geqslant 2$ час. при кол-ве оборотов мешалки 100 об/мин. После быстрой декантации влагу определяют реактивом Фишера в аликвотной пробе. Во избежание поглощения атмосферной влаги опыт ведут в атмосфере N_2. Определяя кол-во реактива Фишера, расходуемого при титровании водн. и безводн. CH_3OH, находят влажность масла. Метод дает точность порядка ±5% при условии соблюдения всех необходимых предосторожностей. М. Пасманик

72008. **Водоотделительная способность масел. Тёнес** (Das Wasserabscheidevermögen von Mineralölen als Beitrag zu ihrer Beurteilung. Thoenes Hans-Willy), Brennstoff-Chemie, 1956, 37, № 19-20, 336—341 (нем.)

Обсуждаются существующие западно-германские нормы DIN 53663—1947 и 51591—1955 по определению эмульгирующей способности смазочных масел; приводится описание более совершенных методов определения. И. Марьясин

72009. **Определение твердых парафинов в битумах и их значение в связи с качеством дорожных битумных покрытий. Сандоннини** (La determinazione delle paraffine solide nei bitumi ed il suo significato in relazione al comportamento delle pavimentazioni bituminose. Sandonnini Pier Paolo), Tecn. ital., 1957, 22, № 3, 153—160 (итал.; рез. англ.)

Дан обзор методов определения твердых парафинов (П) в битумах и предложен новый вариант метода, включающий отгонку части битума, растворение в спирто-эфирной смеси, вымораживание и разделение П на растворимый и нерастворимый в ацетоне. При оценке пригодности битума для дорожных покрытий имеет значение не только содержание П, но еще их строение, содержание других компонентов и структура битума. Е. Покровская

72010 К. **Технический прогресс и нефтяная промышленность.** Ред. Селл (Engineering progress and the oil industry: report of the Summer meeting of the Institute of Petroleum held at Folkestone, 29 May—1 June, 1957. Ed. Sell George. London, Inst. Petrol., 1957, VII, 168 pp., ill., unpriced) (англ.)

Отчет о конференции нефтяного ин-та в Фолкстоне (Англия) 29/V—1/VI—1957 г. М. Санькова

72011 К. **Химическое использование нефтяных углеводородных газов. Некрасов А. С., Кренцель Б. А.** (Chemické zúžitkovanie ropných uhl'ovodíkových plonov. Nekrasov A. S., Krencel' B. A., Z. ruš. Bratislava, SNTL, 1954, 138, [2] str., il., 8.30 Kčs) (словацк.)

72012 К. **Искусственное жидкое топливо. Химия и технология. Перевод с русского. Рапопорт И. Б.** (Изкуствено течно гориво. Химия и технология. Рапопорт И. Б. Прев. от рус. София, Наука и изкуство, 1957, 660 с., ил., 18.25 лв.) (болг.)

72013 К. **Примеры расчетов нефтезаводских процессов и аппаратов. Эмирджанов Р. Т.** Баку, Азнефтеиздат, 1957, 404 стр., илл., 15 р.

72014 Д. **Электрический способ обезвоживания нефтяных эмульсий. Ашурли С. И.** Автореф. дис. канд. техн. н., Азерб. индустр. ин-т, Баку, 1958

72015 Д. **Исследования в области растворимости углеводородов масляных фракций нефти в кетонах. Сусанина О. Г.** Автореф. дис. канд. техн. н., Моск. нефт. ин-т, М., 1958

72016 С. **Продукты нефтепереработки. Нефтяная фракция — растворитель для антикоррозийной смазки** (Przetwory nafrowe. Naftazmywacz (Antykor). Польск. стандарт, C-96043, 1955

72017 С. **Битумные материалы. Основные понятия и определения** (Materiały bitumiczne. Zasadnicze pojęcia i określenia). Польск. стандарт B-24703, 1957

72018 С. **Анализ сжиженных углеводородных газов разгонкой.** (Destilační zkouška. Чехосл. стандарт 656149, 1957

72019 С. **Сжиженные углеводородные газы.** (Uhlovodíkové plyny zkapalněné). Чехосл. стандарт 658105, 1957

72020 С. **Масла смазочные остаточные** (Mineralé oleje. Tmavě oleje). Чехосл. стандарт 656660, 1957

72021 С. **Продукты нефтепереработки. Определение реакции водной вытяжки нефтепродуктов** (Przetwory naftowe. Oznaczanie odczynu wyciągu wodnego). Польск. стандарт C-04064, 1957

72022 С. **Сжиженные углеводородные газы. Определение содержания серы.** (Obsah síry). Чехосл. стандарт 656146, 1957

72023 С. **Масла смазочные. Метод определения содержания хлора сжиганием в трубчатой печи** (Obsah chloru spalováním v trubici). Чехосл. стандарт, 656234, 1957

72024 С. **Метод определения стабильности изоляционных масел** (Testing method of stability for electrical insulating oil). Японск. стандарт, C 2101, 1955

72025 П. **Термическая конверсия отбензиненных нефтей. Оффутт, Сик, Бьютер** (Thermal conversion of reduced crudes. Offutt William C., Sieck Paul, Beuther Harold) [Gulf Oil Corp.]. Пат. США, 2762754, 11.09.56

Остаток, полученный после отгона от исходной нефти керосина и более легких фракций, перегоняют в вакууме до получения мазута (уд. в. ~ 1,000; кокс по Конрадсону ~18, вязкость $\geqslant$13,67 ст. при 99°), который затем подвергается термич. крекингу при 480—540° (440—525°), давл. 3,5—70 *ат* в условиях однократного висбрекинга. Получают 8 об.% (считая на остаточный продукт) бензина с концом кипения 205°. При проведении термич. крекинга в крекинг-змеевике с т-рой на выходе 480—540°, давл. 3,5—70 *ат* при объеме змеевика при 400° 0,34—1,42 *л* при прохождении 159 *л* сырья в день выход бензина с концом кипения 205° составляет 8—20 об.%, считая на мазут. Г. Марголина

72026 П. **Выделение легких фракций в процессе гидроформинга. Рич** (Light ends recovery in fluid hydroforming. Rich Wilson C., Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2719816, 4.10.55

Для выделения углеводородов, кипящих в интерва-

ке т-р кипения моторного топлива, из смеси газов, получаемых в процессе гидроформинга и содержащих указанные углеводороды, низкокипящие углеводороды и большое кол-во H_2, в первой зоне сепарации отделяют конденсат, не содержащий H_2. Конденсат подвергают стабилизации, в результате которой из него удаляют легкие углеводороды (не выше C_5), а затем разделяют дистилляцией на низкокипящие (38—163°) и высококипящие углеводороды (163—221°). Последние или часть их из зоны сепарации поступают в верхнюю часть абсорбционной зоны в качестве абсорбента. Низкокипящие углеводороды удаляют из верхней части зоны дистилляции, охлаждают и направляют во вторую зону сепарации, где отделяют неконденсирующиеся углеводороды, вводимые в низ абсорбционной зоны. В среднюю часть абсорбционной зоны поступает газообразный продукт из первой зоны сепарации, где его контактируют в противотоке со стекающим абсорбентом. Углеводороды, кипящие в интервале т-ры кипения моторного топлива, поглощаются абсорбентом. Сверху из абсорбционной зоны выходит смесь H_2 и низших углеводородов; насыщ. абсорбент, содержащий высококипящие улеводороды, снизу абсорбционной зоны поступает в зону стабилизации. Н. Кельцев

72027 П. **Регенерация псевдоожиженного катализатора гидроформинга. Хеммингер** (Fluid hydroforming. Hemminger Charles E.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2762752, 11.09.56

Усовершенствован процесс регенерации псевдоожиженного слоя катализатора (К) гидроформинга (К — 10 MoO_3, 2 SiO_2, 88 Al_2O_3; К — 0,5 Pt, 99,5% Al_2O_3) воздухом в зоне регенерации. В начале К обрабатывают при т-ре регенерации (470—525°) газом, содержащим сначала 0,5—3% O_2, затем $\sim$ 21% O_2 в течение времени, достаточного для практически полного сжигания дезактивирующих углистых отложений на К. Регенерированный К вновь обрабатывают в течение 1—12 час. газом, содержащим $\sim$ 20% O_2 при 540—705°. Перед возвращением в реакционную зону К обрабатывается газом, содержащим H_2 и газ-разбавитель в кол-ве, достаточном для удаления воды, образующейся при р-ции H_2 с регенерированным К. Дана схема процесса. Г. Марголина

72028 П. **Процесс каталитической переработки высококипящих жидких углеводородов. Мак-Кинли, Хенке** (Verfahren zur katalytischen Konvertierung hochsiedender, normalerweise flüssiger Kohlenwasserstoffe. McKinley Joseph Burns, Henke Alfred Mathias) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. ФРГ 961473, 4.04.57

При процессе используют относительно плотный псевдоожиженный слой катализатора (I), над которым находится слой с меньшей конц-ией I. Сырьем служат углеводороды, испаряющиеся в условиях т-ры и давления зоны р-ции не более, чем на 25 (15) об.%. Их вводят в менее конц. слой I так, что испаряются только летучие (II), большая же часть опускается в более плотный слой I, где превращается в газообразные продукты р-ции (III). Газообразная смесь II и III поступает в следующий псевдоожиженный слой I, который может работать при тех же условиях, что и первый, или при других, благодаря изменению активности I или выбору другой т-ры. Если в процессе осуществляется гидрокрекинг или десульфирование в присутствии водорода, то в обеих зонах т-ру поддерживают при 400—510°, а давл. 17—136 *кг/см²*. По крайней мере в одной из зон регенерации I происходит путем окисления. В первой зоне конверсии I поддерживается в псевдоожиженном состоянии благодаря введению водородсодержащего газа, во второй зоне — газообразной смесью II и III и неиспользованным водородсодержащим газом из первой зоны. М. Пасманик

72029 П. **Гидролиз алкилхлоридов в углеводородных фракциях. Хоречи, Бойнтон** (Hydrolysis of alkyl chlorides in hydrocarbons. Horeczy Joseph T., Boynton Harry G.) [Esso Research and Engineering Co.].Пат. США 2761888, 4.09.56

Метод обработки углеводородных фракций, кипящих в пределах 20—230°, содержащих 1—2 об.% *втор-* и *трет*-алкилхлоридов с 3—4 С-атомами в молекуле, состоит в контактировании фракции с водн. р-ром гидроокиси щел. металла при 80—260° (напр., NaOH, при 120—165°) в течение 3—50 мин. для омыления алкилхлорида; в выделении обработанной фракции, практически свободной от хлорида. Указанный метод применим также для обработки алкилатов изопарафинов с олефинами (напр., фракции, полученной алкилированием изобутана этиленом в присутствии $AlCl_3$). После контактирования алкилата с водн. р-ром NaOH, содержащим 1—30 вес.% NaOH, и удаления спирта получают алкилат, свободный от хлорида и спирта. Г. Марголина

72030 П. **Способ обессеривания нефтяного кокса в псевдоожиженном состоянии. Мейсон, Кимберлин, Эйри** (Integrated fluid coke desulfurization process. Mason Ralph B., Kimberlin Charles N., Arey William F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2768939, 30.10.56

Предложен способ коксования тяжелых нефтяных масел с высоким содержанием S, отличающийся тем, что коксование масел проводится в турбулентном псевдоожиженном слое коксовых частиц (КЧ), которые затем выводятся из зоны коксования и обрабатываются в зоне обессеривания водородом при т-рах 650—760° для удаления из кокса S. Часть обработанных H_2 циркулирующих КЧ затем подается в зону нагрева, после чего возвращается в зону коксования. Предпочитаемые условия работы в зоне коксования: т-ра 510—565°, давл. 0,35—1,75 *ат*, максим. скорость КЧ 45—90 *см/сек*, размер КЧ 100—400 μ; в зоне обессеривания: т-ра 676—732°, давл. 0,35—1,75 *ат*, давл. H_2 1—3 *ат*, максим. скорость КЧ 15—45 *см/сек*, время пребывания кокса 5—10 мин.; в зоне нагрева: т-ра 760—815°, максим. скорость КЧ в псевдоожиженном слое 30—45 *см/сек*. Н. Гаврилов

72031 П. **Очистка лигроина от корродирующих соединений серы безводным сульфатом меди. Лукас** (Removing corrosive sulfur from naphtha with anhydrous copper sulfate. Lucas Kenneth) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2755227, 17.07.56

Для удаления из лигроина агрессивных соединений S с тем, чтобы продукт выдерживал пробу на разъедание металла при перегонке по ASTM, лигроин подвергают обессериванию при 371—426° и дальнейшему гидроформингу в присутствии катализатора ароматизации при 426—454°. Усовершенствование состоит в том, что обессеривание проводят в течение времени, достаточного для снижения содержания S до 0,025%, а затем обессеренный и сформированный продукт пропускают при 204—260° (232°) через взвесь безводн. или слабо обедненного сульфата Cu (< 1 моля H_2O на 1 моль $CuSO_4$) в очищ. масле, имеющем т-ру кипения выше т-ры кипения лигроина. Процесс проводят, в основном, при атмосферном давлении и объемной скорости 1,0. Получают продукт с повышенной растворяющей способностью, выдерживающий вышеупомянутую пробу. Е. Покровская

72032 П. **Процесс каталитической гидроочистки углеводородов, жидких или твердых при комнатной температуре, при повышенных температуре и давлении в газообразной или жидкой фазе в присутствии светильного газа, коксового газа, газа полукоксования или аналогичных водородсодержащих газов. Херберт, Брацлер, Эйзенлор** (Verfahren zur ka-

talytischen hydrierenden Raffination von Kohlenwasserstoffen, die bei Raumtemperatur flüssig oder fest sind, bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in der Gasphase und/oder Flüssigphase in Gegenwart von Leuchtgas, Kokereigas, Schwelgas oder ähnlichen Wasserstoff enthaltenden Gasen. Herbert Wilhelm, Bratzler Carl, Eisenlohr Heinz) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 958496, 21.02.57

Предлагается процесс каталитич. гидроочистки углеводородов или углеводородных фракций, жидких или твердых при комнатной т-ре, при повышенных т-ре и давлении в газовой или жидкой фазе, в присутствии газов светильного, коксового и других промышленных газов, содержащих H_2. Эти газы до введения в процесс контактируются с соответствующими катализаторами гидрирования (К) при т-ре 50—400° с объемной скоростью 10—1000 *нм*³ газа на 1 *м*³ К в час. К могут служить сероустойчивые окислы или сульфиды металлов VI или VIII групп периодической системы. Каталитич. обработка свежего газа или в смеси с газом, возвращаемым из контактных печей, может производиться во время его нагревания. Затем газ после предварительного подогрева до т-ры р-ции подают в реактор к гидрируемым углеводородам. К свежему газу добавляют O_2 с таким расчетом, чтобы на контакте с К газ нагревался благодаря сгоранию части его. Кроме того, используется тепло, выделяющееся при каталитич. гидроочистке. До давления, применяемого при процессе, газ доводят после обработки его К. При нагревании газа К должен быть в турбулентном движении или псевдоожиженном состоянии.

М. Пасманик

72033 П. Добавление к смеси смазочного масла с серной кислотой водного раствора низшего спирта для получения хорошо прокачивающегося гудрона. Шоуолтер (Addition of an aqueous solution of a lower alcohol to an acid-lubricating oil mixture to obtain a pumpable sludge. Showalter Jere C.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2755233, 17.07.56

Патентуется непрерывный процесс обработки масляной фракции H_2SO_4 при 71—82° с образованием смеси смазочного масла с кислым гудроном, для разделения которых добавляют 0,5—0,75 об.% 10—50% водн. р-ра спирта C_1—C_4, предпочтительно *изо*-C_3H_7OH. Отстоявшийся гудрон обладает прокачиваемостью. Масло нейтрализуют 3—6 об.% водн. р-ра, содержащего гидрат окиси, соль минер. к-ты и соль сульфокислоты щел. металла.

Е. Покровская

72034 П. Способ получения парафиновых углеводородов со стабильным цветом. Любен (Verfahren zur Herstellung farbstabiler Paraffinkohlenwasserstoffe. Lüben Robert) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 965347, 6.06.57

Для получения не темнеющих при хранении бесцветных пластинчатого парафина и церезина из соответствующих темных сырых продуктов, в особенности полученных синтезом из CO и H_2, эти продукты подвергают гидрированию в присутствии катализаторов, содержащих равные весовые кол-ва Cu и Ni. Пример. Полученный синтетически церезин по Фишеру-Тропшу с т. кип. > 380° подвергают исчерпывающему гидрированию при т-ре 250° и парц. давлении H_2 75 *ати* с катализатором, содержащим (вес. ч.): 1) 100 Ni, 15 MgO и 50 кизельгура или 2) 100 Ni, 100 Cu, 20 MgO и 200 кизельгура. Стабилизация цвета достигается через 110—40 мин. для (1) и (2) соответственно.

Е. Покровская

72035 П. Окисленные парафиновые отёки как ингибиторы ржавления. Нелсон (Foots oil oxidate composition. Nelson John Walter) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2776309, 1.01.57

Как ингибитор ржавления к дистиллятным топливам, в том числе бензину, предложен продукт окисления (ПО) парафино-масляной смеси (ПМС), полученной из фильтрата сольвентного обезмасливания гача или как отёк при потении гача. ПМС должна иметь т. пл. ~ 27—49°, процент масла ~ 4—30, d_{16}^{16} ~ 0,802—0,876. ПО должен иметь т. пл. ~ 27—35, d_{16}^{16} ~ 0,904—1,00, число омыления (ЧО) ~ 200—325. ПО может быть очищен, напр. промыт водой, содержащей HCl, и чистой водой; ЧО очищ. ПО ~ 200—250. Пример. ПМС имела т. пл. 29°, процент масла 28, d_{16}^{16} 0,858 и была получена из фильтрата от обезмасливания гача метилэтилкетоном. 2000 *г* ПМС и 17 *г* продукта предыдущего окисления ПМС нагрели до 149—163° и при перемешивании добавили по каплям водн. р-р 17 *г* $KMnO_4$ в качестве катализатора. Окисление смеси вели 32 часа при 121—127°, пропуская 165 *л* O_2 на 1 *кг* ПМС в 1 час. ПО профильтровали под вакуумом через слой глины. Получили 1800 *г* ПО с ЧО 283, кислотным числом 160 и т. заст. 29°. Добавка 11,4 *г* ПО к 1 *м*³ бензина устраняла ржавление стального стержня, испытывавшегося 3,5 часа в перемешиваемой смеси из 300 *мл* бензина и 30 *мл* воды.

А. Равикович

72036 П. Процесс повышения выхода углеводородов или кислородсодержащих углеводородов при гидрировании окиси углерода. Доршнер, Корт, Херберт (Verfahren zur Erhöhung der Ausbeute von Kohlenwasserstoffen oder sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen bei der Kohlenoxydhydrierung. Dorschner Oskar, Kohrt Hans-Ulrich, Herbert Wilhelm) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 964234, 23.05.57

Для повышения выхода углеводородов или кислородсодержащих углеводородов при гидрировании CO газы из различных стадий синтеза или хвостовые газы после отделения жидких и вышекипящих газообразных продуктов р-ции подвергают глубокому охлаждению (—140, —180°). Охлажд. фракцию, содержащую, в основном, CH_4, разлагают и возвращают в процесс, предварительно вымывая CO_2. После охлаждения и нейтр-ции газы подвергают одной или нескольким промывкам под давлением полярными или неполярными в-вами, а также их смесями (предпочтительно органич. водорастворимые соединения при т-рах от —10 до —60°). После удаления твердых и жидких при комнатной т-ре продуктов синтеза, нейтр-ции и охлаждения промывают водой, органич. или неорганич. соединениями при т-ре выше 0°. Для разложения газов при их охлаждении вводят полярную органич. жидкость или смесь их (напр., водн. метанол) или промывают ими. Установка для проведения процесса состоит из ряда сепараторов, в которых отделяются сжижаемые компоненты при выбранных условиях давления и т-ры; промывных башен, в которых происходит промывка газов при низкой т-ре, аппарата для разложения промытых газов при низкой т-ре, для расщепления полученной при этом углеводородной фракции, содержащей CH_4, и из трубопроводов для подачи и отвода газов и жидкостей.

М. Пасманик

72037 П. Катализатор для синтеза углеводородов из CO и H_2. Латта (Method for treatment of hydrocarbon synthesis catalyst. Latta James E.) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2762828, 11.09.56

Смесь, состоящая из тонко измельченных частиц железа, бóльшая часть которых находится в форме низших окислов Fe, и 0,5—2,0 вес.% окиси щел. металла (K_2O) окисляется газом, содержащим свободный O_2, при т-ре 260—540°, под давл. 7—38 *ат* до тех пор, пока общее содержание Fe_3O_4 в окисленной массе не составит по меньшей мере ~ 60 вес.%, после чего она восстанавливается H_2 при 95—425° под давл. 14—38 *ат*

до прекращения выделения воды на стадии восстановления.

Г. Марголина

72038 П. Состав, способствующий отделению нагара при сгорании углеродсодержащих топлив. **Наканэ Сиро** [Нихон дзёнэндзай когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4680, 18.06.56

Предлагается добавка, способствующая отделению нагара, образующегося на теплопередающих поверхностях при сгорании твердых или жидких топлив. В случае твердого топлива состав предварительно смешивается с ним, либо распыляется над раскаленным топливом; в случае жидкого топлива смесь подается в топку форсункой. Пример. Смесь содержит (в вес. ч.): 10 хлорида Fe, 10 окиси Fe, 20 хлорида Cu, 10 гидроокиси Cu, 60 хлорида Na, 2 Na_2HPO_4. При добавлении данной смеси к углю, примененному для питания топки котла (отношение смесь : топливо = = 1 : 1000) на железной испытательной пластинке площадью 10 *см*², за 15 суток осело 0,94 *г* нагара, из которых 0,85 *г* легко отстает от пластинки.

Ю. Ермаков

72039 П. Смазочная композиция. Вильямс, Скотт (Lubricating composition. Williams Paul U., Scott Lawrence B.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2744871, 8.05.56

Смазочная композиция, применяющаяся для сверхвысоких давлений, составлена из большого кол-ва смешивающегося с водой диола, полученного сополимеризацией окиси этилена (**I**) и окиси пропилена (**II**), и 1—5 вес.% H_3BO_3 (гликолевой, галактоновой, лимонной и других к-т). Также может быть использован алифатич. моноэфир (C_1—C_{10}) сополимера (**III**). **I** и **II** берутся в соотношении 1 : 1/3 (1 : 9). Мол. вес **III** 250—1500. Добавление к **III** с вязкостью 56 *сст* при 38° H_3BO_3 (2%) вызывает повышение нагрузки в 4-шариковом приборе с 59—79 до 141—158 *кг*.

М. Руденко

72040 П. Моющие присадки к смазочным маслам и способ их получения. Уитни (Lubricating oil additives and process of making same. Whitney William B.) [Phillips Petroleum Co.] Пат. США 2758069, 7.08.56

Как моющую присадку к смазочному маслу применяют продукт окисления (ПО) O_2-содержащим газом, преимущественно воздухом, фракции минер. масла (М), преимущественно высокопарафинового, при ⩾ 200° (200—300°) (и ∼ 1 *ат*) в присутствии катализатора — продукта р-ции (ПР) Р-сульфида с терпенами, напр. P_2S_5 с пиненом. ПР можно брать 0,2—2% (0,5—1%) на М. Можно вести окисление до 15—50% (25—40%) М. Вместо ПО можно применять нерастворимые в пропане компоненты ПО (НППО). Пример. М с вязкостью (В) (*сст* при 99°) 43 продували воздухом при 250° и ∼ 1 *ат*, на окисление до В 138 понадобился 21 час, в присутствии 0,82% ПР P_2S_5 с терпенами — 16 час. для достижения В 155. При испытании на бензиновом двигателе Лаусона масла с В 11 добавка НППО, полученного с ПР, значительно сильнее снижала нагаро- и лакообразование, чем НППО, полученного без ПР.

А. Равикович

72041 П. Добавки к смазочным материалам. Энгель, Зимон (Zusatzstoffe für Schmiermittel. Engel Hans, Simon Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 1007458, 17.10.57

В качестве добавок к смазочным маслам предложено применять *n*-тиоциандиалкиланилины (**I**), повышающие прочность масляной пленки при работе тяжелонагруженных механизмов; вместе с **I** к маслам добавляют моющие присадки и (или) ингибиторы окисления и коррозии. В качестве таковых предлагаются *n*-нитрозоанилины, тиомочевины, содержащие нитрогруппы, ароматич. амины или нитроарилтиоцианаты. В приведенных примерах показано, что добавка к смазочному маслу *n*-тиоциандиметиланилина в кол-ве 0,4%-ного или вместе с 0,2% 2,4-динитрофенилтиоцианата значительно снижает коррозионное действие масла.

В. Кельцев

72042 П. Продукт реакции сульфида фосфора с углеводородами — присадка к смазочным маслам. Уотсон, Фейнман (Preparation of phosphorus sulfidehydrocarbon reaction products. Watson Roger W., Fainman Morton) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2759920, 21.08.56

Предлагается усовершенствование синтеза присадки (П) к смазочным маслам. При р-ции жидких углеводородов (напр., полиолефинов с мол. в. ⩾ 500, в том числе полибутиленов и полипропиленов), с 1—50% P_2S_5 при 93—316° и последующем гидролизе продукта р-ции при 104—260° образуются неорганич. к-ты Р (НК). Продукт гидролиза (нейтрализованный или нет) контактируется при 38—260° с CaO, $Ca(OH)_2$ или карбонатами Ca, Ba или Sr с осаждением и удалением НК в виде их щел.-зем. солей. В результате получается П, содержащая органич. соединения Р и S и практически лишенная НК. П, после удаления солей НК, можно нейтрализовать едкой щелочью, щел.-зем. или N-основанием. Пример. Продукт р-ции полибутилена с мол. в. ∼ 200 и 15% P_2S_5 смешали с равным объемом масла (SAE-10) и гидролизовали паром при ∼ 204° до прекращения повышения кислотного числа (КЧ). Продукт гидролиза (КЧ 55, Р 2,1%) контактировали 15 мин. с 30% $Ca(OH)_2$ при ∼ 210° и профильтровали; получили П с КЧ 21 и 1,3% Р.

А. Равикович

72043 П. Композиция пропиточного масла. Бартлетт, Котл, Де-Хофф (Penetrating oil composition. Bartlett Jeffrey H., Cottle Delmer L., De Hoff Hugh C.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2758088, 7.08.56

Патентуется композиция пропиточного масла с улучшенными свойствами проникновения в мельчайшие углубления и распределения по всей смазываемой поверхности, состоящая из минер. масла с большим содержанием ароматич. углеводородов, с добавлением 1—5 (2—4) об.% (на всю композицию) в-ва с общей ф-лой $RCH(OR')_2$ или $RCH(SR')_2$, где R и R′ — алкилы C_4 — C_{18} (остатки ацеталя, спирта или меркаптана), напр. ди-*н*-бутилацеталя нонилового альдегида.

Е. Покровская

72044 П. Аппаратура для определения изменений в составе потока жидких углеводородов. Ганст, Александер (Apparatus for detecting changes in composition of a liquid hydrocarbon stream. Gunst Samuel Burton, Alexander Frank C. Jr.) [Gulf Research & Development Co.] Пат. США 2720624, 11.10.55

Предложен электрич. аппарат для определения изменений в составе потока углеводородной жидкости, состоящий в основном из электрич. конденсатора, через который пропускается испытуемая жидкость и вакуумной трубки с источником незатухающих колебаний. Дана схема аппарата.

В. Кельцев

См. также: Происхождение нефтей 70444—70446. Нефтехимич. пром-сть 71629. Производ. ацетилена 71654. Очистка газов 71077, 71652. Переработка природ. газов 71657. Депарафинизация 71656. Разделение нефт. фракций 71693. Высокооктан. топлива 71632. Производ. синтетич. моторн. топлив 71630, 71633. Присадки к маслам 71658. Нефтезаводское оборуд. 71074. Коррозия аппаратуры 71139, 71188. Очистка сточн. вод нефтезаводов 71257, 71276. Техника безопасн. на нефтезаводах 71295, 71315

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *А. П. Хованская*

72045. Высушивание древесины. Эйхлер (Der Holztrockenfahrplan. Eichler), Holzindustrie, 1958, **11**, № 4, 122—125 (нем.)

Предложен (в форме таблицы) рациональный режим высушивания древесины различных древесных пород в сушилках, снабженных приспособлениями для измерения и регулирования т-ры. Ю. Вендельштейн

72046. Исследование условий термолиза древесины в швельшахте топки-генератора ЦКТИ. Тюльпанов Р. С., Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1958, вып. 80, ч. 1, 59—67

Исследование термолиза древесины в лабор. условиях показало, что при низких т-рах (200—300°) основную массу продуктов термич. разложения древесины (Д) составляют CO_2, CO и H_2O. При более высоких т-рах выделяются к-ты и смолы. При 400—600° основными продуктами являются смола и неконденсируемые газы с относительно большим содержанием углеводородов и H_2. В указанных условиях получены выходы смолы до 27% и к-т до 10% к весу сухой Д. Приведен теоретич. анализ работы шахты топки-генератора и результаты опытов, проведенных на промышленном агрегате. Эти опыты показали, что при эксплуатации печи получается более низкий выход хим. продуктов по сравнению с кол-вом их, образующимся в шахте. Предложены мероприятия для направления процесса термолиза в сторону получения повышенного выхода хим. продуктов. Ю. Чельцова

72047. Тонкая очистка древесного газа. Сообщение 1. Киприанов А. И., Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1958, вып. 80, ч. 1, 69—82

Установлено, что при пропускании сухоперегонной парогазовой смеси через слой раскаленного угля при 850° и выше органич. соединения — примеси древесного газа разлагаются до газообразных продуктов. Получены кинетич. константы процесса термич. разложения примесей древесного газа. Установлено значительное каталитич. влияние древесного угля на р-ции термич. разложения органич. соединений. Процесс крекинга с целью тонкой очистки древесного газа целесообразно проводить при 860—880° и времени контакта 0,3—0,6 *сек.* Из резюме автора

72048. Брикетирование мелкого древесного угля. Георге, Корня, Айлинкэй (Brichetarea mangalului mărunt. Cheorghe M., Cornea J., Ailincăi M.), An. Inst. cercetări şi experim. ind. lemn., 1954, № 14, 137—156 (рум.; рез. русск., франц.)

Приведены результаты лабор. опытов по брикетированию древесного угля в смеси с древесным дегтем с последующим нагреванием брикетов до 400—450°. Из резюме авторов

72049. Исследование трициклических сесквитерпенов, полученных из масла *Thujopsis dolabrata*, Sieb. et Zucc. II. **Танака, Ямасита** (Tanaka Juntaro, Yamashita Iwao), Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1958, **9**, № 1, 5—10 (японск.; рез. англ.)

При дегидрировании туйопсена (I) в присутствии S и Se при различных условиях среди продуктов р-ции не был получен кадинен (II). II не был обнаружен в старом масле, хранившемся более 3 лет в стеклянной бутыли, в котором I был легко идентифицирован. Продукты изомеризации I под действием различных кислотных реагентов (HCl-газ, японская кислая глина и гидратирующие реагенты) были отличны от углеводородов типа кадинена. I был подвергнут изомеризации гидратацией по методу Бертрама — Вальбаума в мягких условиях до право-вращающего углеводорода, наряду с которым был получен с выходом ~ 6% третичный сесквитерпеновый спирт $C_{15}H_{25}OH$, с т. пл. 120—122°, отличный от цедрола. Часть I см. РЖХим, 1958, 68798. Из резюме авторов

72050. Химическая обработка дерева. Рольеди (Il trattamento chimico del legno. Rogledi Piero), Ind. legno, 1957, **9**, № 9, 13—14 (итал.)

Даны общие сведения о поражениях древесины микроорганизмами и насекомыми и существующих способах предохранения и оздоровления зараженного материала. Подчеркнута экономич. сторона проблемы: расходы на хим. обработку сравнительно невелики и окупаются большей стойкостью древесины. З. Бобырь

72051. Проблема защиты древесины в связи с новыми требованиями к ней (как строительному материалу). Флемминг (Die veränderte Lage der Holzverwendung und das Holzschutzproblem. Flemming H.), Holzindustrie, 1956, **9**, № 11, 284—288 (нем.)

Требования к древесине с внедрением новых строительных материалов изменяются, в частности, повышаются требования в отношении устойчивости против микробиологич. разложения. Приведена таблица устойчивости древесноволокнистых плит различных типов по отношению к *Coniophora cerebella.* Ю. Ч.

72052. Вредители древесины и способы ее консервирования. Аллио (Agents d'altération et moyens de conservation des bois. Alliot H.). Peintures, pigments, vernis, 1958, **34**, № 5, 225—229 (франц.)

Общие сведения. Ю. Ч.

72053. Исследование возможности использования смолистых веществ, полученных из местного сырья, при консервировании древесины. Винтилэ, Пападопол, Петрикан (Cercetări asupra unor substanţe uleioase provenite din materii prime indigene, în vederea utilizării acestora la conservarea lemnului. Vintilă E., Papadopol E., Petrican C.), An. Inst. cercetări şi experim. ind. lemn., 1954, № 14, 247—269 (рум., рез. русск., франц.)

Смоляные масла, получаемые из каменноугольной смолы от коксования угля из Валя Жиулуй (Петрила), и древесные смоляные масла могут быть использованы для консервирования древесины (Д) при условии улучшения их некоторых физ.-хим. свойств. Газогенераторная каменноугольная смола из названного угля и древесная смола не могут быть применены для пропитки Д из-за недостаточной фунгицидности и отрицательных пропиточных свойств. Они являются только сырьем для получения смоляных масел. Из резюме авторов

72054. Полевые испытания консервирования древесины. Суолахти (Lahosuoja-aineilla suoritettuja kenttäkokeita. Suolahti O.) Valtion tekn. tutkimuslaitos, 1957, Sar. 1, № 3, 39 s. (финск.; рез. англ.)

Сообщено о проводящихся в Финляндии в кооперации с другими странами многолетних полевых испытаниях защиты древесины от микробиального разрушения с применением солевых и других антисептиков (NaF, $ZnCl_2$ $CuSO_4$, солей Болидена, Вольмана, пентахлорфенолята Na, креозота и т. д.). Образцы сосновой заболони (2,5 × 2,5 × 60 *см*) после пропитки и высушивания экспонировали в различных полевых условиях с целью выявления зависимости степени разрушения древесины от кол-ва и вида примененного антисептика, характера почвы и метеорологич. условий. Н. Рудакова

72055. Багасса как сырье для гидролизных производств. Мельников Н. П., Крестан Э. Ш., Сб.

тр. Всес. н.-и. ин-т гидролизн. и сульфитно-спирт. пром-сти, 1958, 6, 62—68, 163—164 (рез. англ.)

Проведено лабор. исследование багассы (Б), полученной из КНР, как сырья для переработки по схемам гидролизного произ-ва. При однофазном перколяционном гидролизе (варка с 0,5%-ной H_2SO_4 100 мин. при 185°) получен выход (в % к абсолютно сухой Б) 43,6, в том числе сбраживаемых сахаров 22,2 и пентоз 21,4. При 2-фазном гидролизе в пентозный гидролизат переходило РВ 22,3% (или на пентозы 25,3) при отсутствии сбраживаемых сахаров; гексозный гидролизат содержал РВ 26,2%, в том числе сбраживаемых сахаров 21,2% (к весу исходной Б). На основании полученных результатов рекомендованы две схемы переработки Б. При однофазном перколяционном гидролизе с переработкой гидролизата на спирт и дрожжи выход из 1 *т* Б спирта 11—11,5 *дл* и дрожжей (абсолютно сухих с содержанием 50% белка) 90 *кг*. При переработке гидролизата только на кормовые дрожжи выход их ~200 *кг* на 1 *т* абсолютно сухой Б. При 2-фазном гидролизе из 1 *т* абсолютно сухой Б может быть получено 10—11 *дл* спирта из гексозного гидролизата и из пентозного — дрожжи до 80 *кг* или фурфурола до 60—65 *кг*. Наряду с получением спирта очищ. пентозные сиропы можно перерабатывать в ксилит или триоксиглутаровую к-ту. Ю. Чельцова

72056 П. **Процесс переработки коры и получаемый продукт. Грей, Кросби** (Bark treatment process and product. Gray Kenneth Russeell, Crosby Hartzell Lance) [Rayonier Inc.] Пат. США 2782241, 19.02.57

Водорастворимые ароматич. продукты, содержащие ≥6% фенольных гидроксилов, получают варкой 100 ч. грубо измельченной коры (К) хвойной древесины (Д) (гемлока, ели или сосны) или их смеси с 700 ч. 0.5—2%-ными водн. р-рами NaOH (I), KOH при т-ре 65—185° (предпочтительно 125—150°) в течение 0,5—4 час. К в смеси берут 3,7—34,1% (предпочтительнее 10—20%). Сущность метода в обработке К малыми кол-вами щелочи < 0,1% от веса К, при которой извлекаются только полифенолы (ПФ), образующие флобафены, не фенольные компоненты К, в частности лигнин, содержащий малое кол-во фенольных групп и большое кол-во метоксильных групп, остается в нерастворяющемся остатке. Воск, содержащийся в К, может быть извлечен предварительно органич. р-рителями. При щел. обработке связывается 0,04—0,13 *г* I на 1 вес. ч. К. Нагревают К с щел. р-рами до тех пор, пока экстракт не приобретет pH 8,5—10,0. Полученный щел. р-р фильтруют и упаривают в вакууме до содержания сухих в-в 50%. Продукт может быть получен в сухом состоянии сушкой при распылении р-ра на нагретую поверхность. Сухой продукт бурого цвета растворим в воде, выход его 37,2% от веса сухой К. В остатке К содержится много в-в, растворимых в I, но по составу и свойствам отличающихся от извлеченных из К ПФ. Полученные в виде порошка полифенолы содержат (в %): золы 28, Na 8,5, Ca 0,2, серы 0,07, Cl 0,04, OCH_3 1,1. pH 1%-ного водн. р-ра 9,4. Средний коэф. диффузии ароматич. части Д 18,3 *мм*^{2} за день. Средний мол. вес ароматич. части 3770, восстановительная способность 0,79 *г* Cu_2O/1 *г* сухого в-ва. В гидролизате ПФ обнаружено хромотографически (в %): глюкозы 1, маннозы 1, арабинозы 1,2, ксилозы 0,2 и фенольных гидроксилов 11,6. Растворимые ПФ из К могут заменять дубители или могут быть применены как диспергирующие в-ва (при бурении); могут заменять до 70—75% фенола при произ-ве фенолформальдегидных пластич. масс. Реакционная способность ПФ больше, чем у фенола или резорцина. При использовании ПФ для синтетич. клеев они показывают повышенную водостойкость по сравнению с другими клеящими в-вами. А. Закощиков

72057 П. **Усовершенствование переугливания и сухой перегонки древесины** (Perfectionrements à la carbonisation ou distillation du bois) [Soc. Française d'Oxycatalyse Oxyfrance]. Франц. пат. 1131222, 19.02.57

В развитие франц. пат. 1018100, 1950 г. и 1047797, 1951 г., все продукты, переугливания или сухой перегонки древесины пропускают над катализаторами; при этом происходит каталитич. крекинг некоторых из указанных продуктов с превращением в ценные газообразные продукты, лишенные способности вызывать коррозию. Продукты используют для целей освещения или отопления. Применяются катализаторы, в частности, описанные в вышеупомянутых патентах. В. Высотская

72058 П. **Гидрирование канифоли. Глейсбрук, Гофман, Монтгомери** (Rosin hydrogenation. Glasebrook Arthur L., Hoffman Alfred N. Montgomery James B.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2776276, 1.01.57

Патентуется метод в достаточной мере полного гидрирования канифоли (К) и компонентов К (смоляных к-т, их эфиров, спиртов, полученных при восстановлении смоляных к-т и их эфиров), с абсорбцией $H_2 \geqslant 1{,}22\%$ от веса исходного продукта. Обработку К водородом производят при 125—300° и давл. ≥ 210 *ати* в присутствии небольшого кол-ва Ru, Rh или Pd в качестве катализатора, не прибегая к предварительному растворению К. Патентуются различные режимы гидрирования в зависимости от исходного сырья и применяемого катализатора. Примеры. 1. 450 ч. К гидрируют в течение 8,5 час. во вращающемся автоклаве из нержавеющей стали при 200° и давл. 350 *ати* в присутствии 9 ч. катализатора, содержащего 5% Pd, на активированном древесном угле. Полученный продукт растворяют в толуоле, отфильтровывают р-р и отгоняют р-ритель под вакуумом. Поглощение H_2 1,42% по отношению к весу исходной К. Кислотное число и т-ра плавления изменяются незначительно, что говорит об отсутствии разложения. 2. К после добавления ≥ 5% воды от ее веса обрабатывают H_2 в присутствии Pd при 200—275° и давл. 210 *ати*, непрерывно заменяя H_2 в автоклаве свежим. Из использованного H_2 удаляют окислы углерода и возвращают его в автоклав. Гидрированная К особенно устойчива против окисления. В. Высотская

72059 П. **Способ стабилизации таллового масла. Бестул** (Stabilized tall oil and method of making same. Bestul Manton G.) [West Virginia Pulp and Paper Co.]. Пат. США 2745827, 15.05.56

Метод стабилизации таллового масла (ТМ) (предохранение от кристаллизации) заключается в обработке NaOH или Na_2CO_3, CaO, ZnO, при которой образуются мыла ТМ в кол-ве 10—30%. Их растворяют в небольшом кол-ве воды и добавляют к ТМ. Смесь нагревают до 93—204° при перемешивании, пока содержание воды в ней не упадет ниже 1%. Кол-во применяемой щелочи зависит от содержания в ТМ канифоли, но кислотное число (КЧ) ТМ после обработки должно быть в пределах 100—140. При КЧ <100—140 продукт имеет повышенную вязкость, при более высоком КЧ и при содержании воды >1% возникает опасность кристаллизации. Пример: 54 *кг* ТМ с КЧ 165 нагревают при т-ре 151° до растворения, прибавляют 1,6 *кг* NaOH в равном объеме воды и продолжают нагревать при указанной т-ре в течение 1 часа. Получают некристаллизующийся прозрачный однородный р-р с КЧ 125, содержащий 25% к-т в виде мыла и 0,2% воды. В. Высотская

См. также: Дубильные в-ва коры ели 70929. Химия кипарисовых 70997. Конфигурация лигнанов 71000; лигнин 27658Бх. Сорбция паров воды целлолигнином 70267. Уксусная к-та, получение 71677. Влияние р-рителя на образование уксусноэтилового эфира 70108. Определение фенолов 70634—70635. Терпены: декстропимаровая к-та, сопряженное декарбоксилирование при автоокислении 70091. l-ментол, этерификация в конц. муравьиной к-те 70733. Терпинолен, фотохим. самоокисление С 70933. Лимонен, продукты автоокисления 70934. Лимонен, пинен, гидрирование, окисление 70935. Гидронопол, геометрич. изомерия 70936. α-*dl*-камфора, эфиры 70737. Сесквитерпеновые к-ты, циклизация 70939. Тритерпены 70940; их производные оксикислоты 71002. Сульфатный скипидар, коррозия 71187. Получение многоатомных спиртов гидрогенизацией сахаров 72163

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

72060. Об использовании непищевых масел в Индии. Субба-Рао (Scope for utilization of non-edible oils in India. Subba Rao T. V.), Oléagineux, 1958, 13, № 1, 211—221 (англ.; рез. франц.)

Анализ состояния и перспектив развития маслобойной пром-сти Индии. А. Е.

72061. Процессы, происходящие при хранении влажных семян подсолнечника, и необходимость предварительной сушки семян перед закладкой их на хранение. Рыжкова Н. Н., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 65—67

Установлено, что при порче хранящихся влажных семян снижается влажность семян на 8—12%, вследствие частичного испарения влаги и расхода ее на происходящие в ядре процессы разложения; уменьшается масличность семян на 5—13%, что связано с разложением масла, а также с образованием оксиглицеридов, полимеризацией глицеридов и их разрушением (степень окисления масла колеблется от 1,4 до 59,5%); подвергаются разложению все в-ва, составляющие ядро. Легкоусвояемые водо- и солерастворимые белковые в-ва содержатся в прогнивших и покрасневших ядрах в весьма незначительных кол-вах. Г. Фрид

72062. Некоторые итоги работ в области хранения высокомасличных семян подсолнечника. Копейковский В. М., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 43—53

Существует «критическая» влажность гидрофильной части масличных семян (С) (15—16%), выше которой резко увеличивается интенсивность их дыхания; для высокомасличного подсолнечника с изменившимся соотношением гелевой и масляной составных частей она соответствует общей влажности С 9—9,5%. Однако масса поступающего на хранение высокомасличного подсолнечника содержит С, значительно разнящиеся по степени зрелости и влажности, причем эта разнородность уменьшается в процессе послеуборочного дозревания С, ускорение которого при поступлении С на хранение достигается тепловой сушкой и активным вентилированием (АВ). Чем выше исходная влажность С, тем ниже должна быть т-ра их тепловой обработки. Одна лишь сушка не приводит всю массу к состоянию, необходимому для устойчивого длительного хранения, и возможное увеличение влажности С при хранении в условиях повышенной относительной влажности наружного воздуха или возможное появление очагов самосогревания за счет отдельных групп С с повышенной влажностью можно устранить посредством АВ. Изучение ряда биохим. свойств свежеубранных высокомасличных С подсолнечника в процессе их хранения насыпью высотой 3—3,5 *м* при АВ (при 57 $м^3$ воздуха на 1 *т* С в час) показало, что влажность С непрерывно снижается в течение всего периода АВ (на 1,5—1,9%), причем АВ более влажных С приводит к бо́льшему снижению их влажности. АВ обеспечивает также более равномерное распределение влаги по семенной массе и возможность длительного хранения С с влажностью порядка 9—9,5% и даже выше без снижения их качества. Для АВ предлагается применение стационарных установок системы ВНИИЗ или ГИ «Промзернопроект». Для контроля т-ры хранящихся С предлагается применение электрометрич. дистанционных установок, позволяющих (кроме замера т-ры) производить отбор воздуха из межсеменных пространств на разных глубинах и заблаговременно определять места возможного появления очагов самосогревания по повышению содержания CO_2 в воздухе межсеменных пространств. Рекомендуется внесение поправок в инструкцию по хранению высокомасличных С подсолнечника и разработка технологич. инструкции по АВ в хранилищах различного типа. Г. Фрид

72063. Хранение высокомасличных семян подсолнечника на Лабинском госмаслозаводе треста «Краснодаржирмасло». Жариков И. А. Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 59—63

При просушке семян (С) высокомасличного подсолнечника перед закладкой на хранение наиболее эффективный съем влаги получен на барабанной сушилке Саранского з-да (среднесезонный съем влаги 4,14% против 2,35% на сушилке ЛАУМП). При опытном хранении партий С после просушки и с естественной влажностью установлено повышение кислотности масла и снижение содержания масла в С. Отмечается необходимость изыскания технически доступных методов хранения С без ухудшения их качества, а для этого предлагается снизить нормы по влажности семян при заготовке; пускать в переработку С, принятые в первые 5—10 дней заготовок; при закладке на хранение производить их полную подработку на сушилках и очистительных машинах и придерживаться однородности партий С по влажности, географич. размещения поставщиков, сорта, репродукции и других показателей качества складируемых С. Г. Фрид

72064. Новая технология переработки хлопковых обрушенных и необрушенных семян для получения светлых, легко рафинируемых масел. Таланцев Д. З., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 29—34

Предлагается новая технология получения светлого, легко рафинируемого масла, при которой связывание госсипола (I) начинается не в помоле (мезге), а в самих семенах, для чего последние перед их переработкой подвергают увлажнению — пропариванию и сушке при 100°. Проведенными на стенде опытами показано, что кол-во свободного I в семенах уменьшилось на 67%. По сравнению с обычной технологией кол-во I в готовой мезге составило 0,08% (против 2,26), а в результате всех технологич. процессов I был связан на 95% (против 85%), общее кол-во I в масле 0,12% (против 0,32%). Кислотное число полученного масла 1,15 (против 2,26), а расход щелочи при рафинации 3,56 *кг* на 1 *т* масла (против 5,45 *кг*). Внедрение предлагаемой технологии в заводскую практику требует лишь установки в очистительном цехе одного агрегата по увлажнению, пропариванию, сушке и охлаждению семян. Приведено описание технологич. схемы для маслоэкстракционного з-да по переработке 400 *т* шелушенных хлопковых семян в сутки по рекомендуемой технологии. Г. Фрид

72065. Производственные опыты по жарению семян подсолнечника. Яки (Ipari kísérletek a napraforgó

elemény pörkölési körülményeinek vizsgálatára. Jáky Miklós), Élelm. ipar, 1956, 10, № 4, 104—108 (венг.)

72066. **Исследование различных сортов масличных семян Венгрии. Яки** (Die Untersuchung verschiedener ölhältiger Samensorten in Ungarn. Jaky M.), Oléagineux, 1958, 13, № 1, 149—151 (нем.; рез. франц.)

Приведены данные о семенах и масле подсолнечника, клещевины, льна, тыквы, винограда, томатов, а также клубней чуфы. А. Е.

72067. **Автоматический порционный отбор проб масла и маслосемян. Захарченко А. А.** В сб.: В борьбе за техн. прогресс. № 2. Краснодар, «Сов. Кубань», 1957, 59—64

Описаны и даны схемы автоматич. пробоотборников для сыпучих материалов и жидкого масла к автоматич. весам и автоматич. пробоотборника для жидкости, не требующего автоматич. весов. Сущность устройства пробоотборников заключается в механич. связи пробкового крана или заслонки на пути потока жидкости или сыпучих материалов с поплавковым устройством или коромыслом весов. Пробоотборники испытаны и внедрены в произ-во, погрешность измерения ~0,006%. В. Кашников

72068. **Необходимость введения поправок на масличность семян и жмыхов при применении экстракционного метода определения масличности. Рыжкова Н. Н.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 77—79

При определении масличности семян подсолнечника и арахиса экстракцией этиловым эфиром вместе с маслом извлекается и ряд других в-в жирового и нежирового характера, которые в производственных условиях не переходят в масло (форчанное, прессовое), а остаются в измененном виде в жмыхе и при анализе жмыха на масличность они не определяются, в связи с чем получается расхождение в масличном балансе. Для ведения правильного учета и контроля произ-ва предлагается ввести поправку на масличность семян, которая в зависимости от применяемого технологич. режима (а возможно и сорта семян) должна быть в пределах: для семян арахиса 0,8—1,0%, а для семян подсолнечника 0,04—0,10% (на абсолютно сухие и чистые семена). Г. Фрид

72069. **Ускоренное определение масличности семян, жмыха, шрота и шелухи. Нааб А. Я.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 73—76

См. РЖХим, 1958, 26615.

72070. **Новый способ получения соевого масла. Чэнь Бо-пин**, Кэсюэ дачжун, 1956, № 1, 5—6, 7 (кит.)

72071. **Экспериментальная маслобойня Института жиров. Сообщение комиссии по опытам, проведенным в кампанию 1954/55 г.** (Almazara éxperimental del Instituto de la grasa. Informe de la comisión organizadora sobre las experiencias realizadas durante la campaña 1954—55. (Continuación).—),Grasas y aceites, 1955, 6, № 5, 219—229 (исп.)

Описан принцип прерывного действия эксперим. маслобойни «*Alfin*» при т-ре окружающей среды. Загрузка измельченных оливковых плодов порядка 320 *кг*. Необходимая мощность (3 *л. с.*) обеспечивается электромотором, снабженным редуктором, развивающим скорость до 7 об/мин. Способ извлечения масла из оливковой пасты представлен на рисунке. Фильтрующая поверхность — полуцилиндрич. дно с большим кол-вом желобков с поперечными прямоугольными пластинками с зазорами порядка 0,1 *мм*. Приведены результаты опытов, проведенных на маслобойных машинах «*Alfin*» и «*Prensa*» с различными сортами оливковых плодов при 18—50°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 15852. И. Гонсалес

72072. **Практика работы на аппаратах предварительного съема масла конструкции Кичигина — Яковенко на Одесском маслозаводе. Карачан В. Л.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 39—41

Описаны основные части аппарата Кичигина — Яковенко для предварительного съема масла. Общая потребляемая мощность аппарата 11 *квт*, производительность 130—150 *т* подсолнечных семян в сутки. Работа этих аппаратов, установленных на Одесском маслозаводе взамен форчанных агрегатов Скипина, при переработке подсолнечника заключается в следующем: в мятку, непрерывно поступающую в термоувлажнитель, впрыскивают пар при перемешивании для ее увлажнения и нагрева; при пониженной влажности мятки ее дополнительно увлажняют впрыском воды. Увлажненная до 9—10% и нагретая до 70—75° мезга поступает в вертикальный, а затем в горизонтальный зеер пресса, откуда она выходит с масличностью 17—21% и влажностью 13,5—16,5%. Съем масла 75—80%. Перед окончательным прессованием на шнековых прессах мезгу подсушивают в колонных жаровнях. При переработке арахиса съем масла в этих аппаратах 82—83%, масличность мезги 14—15%, производительность 70—85 *т/сутки*. Отмечены преимущества этих аппаратов перед форчанными агрегатами Скипина (повышенный на 10—12% съем масла, непрерывность процесса, меньший расход электроэнергии, простота устройства, меньшие габариты и простота обслуживания). Г. Фрид

72073. **Экономическая эффективность экстракционного способа получения растительного масла из хлопковых семян. Лантух С. И.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 9—13

Приведены показатели (ср. взвешенные по ряду з-дов и полученные на передовых предприятиях), характеризующие преимущества экстракционного способа переработки хлопковых семян по сравнению с переработкой их на шнековых и гидравлич. прессах (по общим потерям масла и масличности жмыха и шрота). Приведены сравнительные данные по себестоимости неочищ. хлопкового масла при разных технологич. схемах: фактические на отдельных з-дах и расчетные — по схеме 2-кратного прессования на шнековых прессах и по схеме «форпрессование — экстракция», а также при переработке жмыха на экстракционных з-дах. Дополнительные капитальные вложения в основные фонды, связанные с организацией экстракционного произ-ва при переработке хлопковых семян, окупаются в короткие сроки (0,5—1,5 года). Г. Фрид

72074. **Интенсификация процесса экстракции масел из масличных семян на аппаратах НД-1000. Нещадим А. Г.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 35—37

Для исследования влияния т-ры на эффективность экстракции экстракционный бензин подогревали до 70° (вместо предусмотренного технологич. инструкциями подогрева бензина до 52—54°). При этом вязкость подсолнечной мисцеллы снижалась на ~20% и отмечено снижение масличности шрота. В последующем экстракцию производили бензином, нагретым до 80—85°, при этом эффект экстракции значительно улучшился: средняя масличность подсолнечного шрота 0,79—0,82% при производительности экстрактора 239 *т* подсолнечных семян в сутки. Дальнейшее повышение т-ры бензина до 90—95° приводит к еще большему снижению масличности шрота, однако практически это возможно при установке надежного затвора, отделяющего экстрактор от шнековых испарите-

лей во избежание ухода значительного кол-ва бензина (20—25%) в испарители. При разработке и установке указанного затвора окажется целесообразным поднять т-ру бензина до образования в верхней части экстракционной колонны избыточного давл. 0,05—0,1 *ат*.

Г. Фрид

72075. **Современные аппаратура и процессы маслоэкстракционного производства в СССР и за границей. Гавриленко И. В.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 15—28

Систематизированы сравнительные показатели режимов подготовки к экстракции семян подсолнечника, хлопчатника и сои на отечественных и зарубежных маслоэкстракционных з-дах, приведены типы и режимы работы соответствующего оборудования (вальцевых станков, жаровен, прессов) и сравнительные качеств. показатели форпрессового масла и жмыха на экстракцию. Рассмотрены современные способы непрерывной экстракции масличных семян («экстракция погружением», «экстракция орошением» и «фильтрация — экстракция»), их достоинства и недостатки, соответствующие типы непрерывно действующих экстракторов и технологич. показатели их работы по производительности, масличности шрота и мисцеллы и уд. расходу бензина, пара и электроэнергии, способы отгонки р-рителя из шрота и мисцеллы; причины потери р-рителя в произ-ве и меры борьбы с ними.

Г. Фрид

72076. **Извлечение пальмового масла в Бельгийском Конго. Дефав** (L'extraction de l'huile de palme au Congo belge. Defawes J. C.), Inds et sci., 1958, **34**, № 1, 9—12 (франц.)

72077. **Некоторые растительные масла и жиры (Характеристика и состав жирных кислот масла семян *Shorea stenoptera*, ореха бассия, нигера, сафлорового и кунжутного масел). Като** (Kato Akio), Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1957, **52**, № 4, 133—141, XIV — XV (японск.; рез. англ.)

Найдено, что масло семян *S. stenoptera*, ореха бассия (*Bassia latifolia*), нигера (*Guizotia oleifera* Cass), сафлоровое и кунжутное имеют соответственно: $n^{20}D$ —, —, 1,4767, 1,4772, 1,4748; т. пл. 42—44°, 26,2—28,2°, —, —, —; кислотное число 28,5; 9,5; 1,2; 0,8; 5,5; число омыления 191,4; 195,7; 191,0; 192,7; йодное число 36,4; 62,0; 134,3; 143,3; 114,2; неомыляемых (%) 1,01; 4,25; 1,03; 0,41; 1,33; содержание жирных к-т (%): насыщ. 64,6; 39,6; 14,8; 10,1; 16,9; олеиновой 34,1; 46,4; 12,1; 14,5; 34,2; линолевой 1,0; 13,3; 71,6; 74,0; 46,6; линоленовой 0,2; 0; 1,1; 0; 2,0; с двумя сопряженными двойными связями 0,1; 0,7; 0,4; 1,4; 0,3. Состав жирных к-т определен спектрофотометрически. Н. Любошиц

72078. **Пищевое масло из семян *Firniana simplex* W. F. Wight. Лао Линь**, Чжунго линь-е, 1955, № 12, 61 (кит.)

72079. **Масло душистой вишни *Prunus mahaleb* L. Алпар, Чивелекоглу** (Über das Mahaleböl. Alpar Saffet Riza, Civelkoğlu Halidum), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1954, **56**, № 11, 916—918 (нем.; рез. англ., франц.)

72080. **Элаидирование серусодержащими соединениями. 1. Элаидирование метабисульфитом натрия и пентасульфидом аммония. Ранков, Йовчев, Горанов** (Елайдиниране със сяра съдържащи съединения. I. Елайдиниране с натриев метабисулфит и амониев пентасульфид. Ранков Г., Йовчев А., Горанов Н.), Изв. хим. ин-т, Бълг. АН, 1957, **5**, 143—158 (болг.; рез. русск., нем.)

Установлено, что при элаидировании олеиновой и эруковой к-т, оливкового масла, общей смеси жирных к-т рапсового и оливкового масел (220°, 3—20 часа) в присутствии 1—6% щел. или щел.-зем. метабисульфитов (соответственно 1% пентасульфида аммония) катализатором процесса является элементарная S, выделяющаяся при термич. распаде указанных продуктов. Элаидирование при помощи элементарной S имеет следующие преимущества: процесс ведется в открытом сосуде (без давления), длительность его может быть ограничена 3 часами, конечный продукт не приобретает темной окраски, а следовательно, не требует промывания водой.

Р. Левитайнате

72081. **Простой метод определения содержания растительных масел. Тода, Акаси** (Toda Ryookiti, Akasi Takateru), Нихон рингаккайси, J. Japan Forest. Soc., 1956, 38, № 9, 359—361 (японск.)

72082. **Быстрый метод определения содержания жира в соевом масле его омылением. Нитта** (Nitta Kazuhiko) Ногё оёби энгэй, Agric. and Hortic., 1956, 31, № 7, 991—992 (японск.)

72083. **Хроматография на бумаге в области жиров. XIX. Количественное хроматографическое определение жирных кислот с прямой цепью углеродных атомов и их смесей. Кауфман** (Die Papier-Chromatographie auf dem Fettgebiet. XIX. Die quantitatiue papierchromatographische Bestimmung von gerdkettigen Fettsauren und ihren Gemischen. Kaufmann H. P.), Fette, Seifen, Austrichmittel, 1956, 58, № 7, 492—498 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

На основании результатов хроматографич. анализа на бумаге (ХБ) жирных к-т (см. РЖХим, 1956, 60021, 1958, 55387) разработан метод определения жирных к-т из различных масел и жиров. Описаны прямые и косвенные методы ХБ для колич. определения жирных к-т. Приведен пример колич. определения жирных к-т посредством ХБ их Cu-солей. После хроматографич. разделения жирных к-т и перевода их в Cu-соли тщательно отмывают избыток реактива и вырезают пятна Cu-солей. Элюируют подкислением или разрушают бумагу смесью к-т $HCl - HNO_3$. Далее проводят полярографич. определение. К-ты, имеющие близкие величины R_f (напр., пальмитиновая, R_f 0,24 и масляная, R_f 0,23; миристиновая, R_f 0,36 и линолевая, R_f 0,36; лауриновая, R_f 0,47 и линоленовая, R_f 0,45), разделяют посредством ХБ продуктов присоединения этих к-т к ацетату ртути с последующим полярографич. определением Hg. Приведена таблица сравнительных результатов определения жирных к-т в маслах маковом, хлопковом и маисовом различными методами. Отмечено, что величины, полученные хроматографич. определением, хорошо совпадают с другими показателями.

Т. Рудольфи

72084. **Аналитическая оценка неомыляемых хлопкового и соевого масел и применение ее для анализа этих масел и их смесей. Крус-Ауньон** (Estudio analitico del insaponificable de los aceites de algodon y de soja y su aplicacion a la investigacion de los mismos, solos y en sus mezclas. Cruz Auñon Fernando), Bol. Inst. nac. invest. agron., 1955, 15, № 32, 187—239 (исп.)

72085. **Окисление перманганатом и солями йодной кислоты мононенасыщенных кислот для определения степени ненасыщенности и положения двойной связи. Джонс, Столп** (Periodate — permanganate oxidations for determining location and amount of unsaturation in monounsaturated fatty acids. Jones E. P., Stolp J. A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1958, 35, № 2, 71—76 (англ.)

Проведено окислительное расщепление мононенасыщ. жирных к-т смесью, состоящей из перманганата и солей метайодной к-ты в щел. среде (KOH, K_2CO_3), с целью точного определения положения двойной связи в исходной к-те на основании характеристики полученных при окислении двуосновных к-т. Оптималь-

ные условия окисления: т-ра 25°, эквивалент взятого K_2CO_3 3,2—5,5, $KMnO_4$ 0,1—0,15 и $NaJO_4$ 6,0—8. Показано, что замена K_2CO_3 на NaOH или KOH заметно увеличивает выход р-ции. К смеси 157,9 *г* 96—99%-ной олеиновой к-ты (I) с 6 *экв* KOH и 200 *мл* воды (pH — 12) было добавлено 7,9 *экв* $NaJO_4$ и 1 *мл* 0,1 *M* р-ра $KMnO_4$ (pH 5,2). При 10-час. выдержке при 20—25° pH достигает 8,7. Р-ция прерывается добавлением 4—5 *мл* 5 н. р-ра HCl и пропусканием SO_2 до исчезновения желтой окраски йода. После подщелачивания 5 н. р-ром KOH, упаривания и подкисления полученные к-ты экстрагируют эфиром и после удаления эфира разделяют хроматографич. путем (колонка с силикагелем р-рители CH_3OH, C_2H_5OH, H_2O и C_6H_6). Дано подробное описание колонки и методики разделения. Получены 91,4%-ная пеларгоновая к-та, 89,4%-ная азелаиновая к-та и пробковая к-та в кол-ве 1,1%. В целом результаты показывают возможность применения описанного метода для определения положения двойной связи, что подтверждено окислением 10-ундециленовой к-ты, 11-октодециленовой к-ты и других непредельных к-т. Н. Кологривова

72086. **Применение ацетона в производстве оливкового масла. Форести, Джуффрида** (L'emploi de l'acétone dans l'industrie de l'huile d'olive. Foresti B., Giuffrida A.), Oléagineux, 1958, **13**, № 1, 131—133 (франц.)

Смесь ацетона (I) с водой (10—15%) применяли для снижения кислотности (К) оливкового масла (ОМ), для извлечения остаточного паратиона и для экстракции масла из оливковых жмыхов без предварительного их подсушивания. Лучшие результаты удаления из ОМ свободных жирных к-т (ЖК) получены при противоточной экстрации, разделении двух фаз, дистилляции верхней фазы при 40—50° и этерификации нижней фазы с повышенным содержанием ЖК. Напр., из 100 *г* ОМ с К 12,7% этим способом получают 86,5 *г* ОМ с К 2,2% и 13,5% ОМ с К 76,5%. Метод экстракции ЖК смесью I с водой исключает применение H_2SO_4, Na_2CO_3, отбельных земель, сохраняет ценные биологич. свойства ОМ. При обработке ОМ смесью I с водой с последующей дистилляцией почти полностью удаляется из него паратион (остаток <1 ч. на 1 млн.). А. Емельянов

72087. **Непрерывная рафинация масел и жиров. Мейеров Я. С.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 129—136

Изучен процесс непрерывной рафинации (Р) негидратированного подсолнечного масла (ПМ) и саломаса (С) в аппаратах колонного типа и процесс непрерывной Р с предварительной гидратацией ПМ и без нее на соответственно приспособленном оборудовании для периодич. Р. Приведено подробное описание аппаратуры и примененных режимов на всех стадиях технологич. процесса непрерывной Р с растворением мыла (М) в водно-солевом р-ре. Показано, что в аппаратах колонного типа непрерывная Р протекает лучше для ПМ, чем для С, вследствие меньшей вязкости ПМ и лучшей растворимости М по сравнению с растворимостью М, получаемого при омылении свободных жирных к-т С. Отсутствие гидратации ПМ ухудшает процесс Р в аппаратах колонного типа. Содержание М в С после разделительной колонны 0,20—0,82%, содержание общего жира в мыльно-солевом р-ре 4—9% (в том числе нейтр. жира 1,6—3,6% и связанного жира 2,4—5,4%), содержание жира в промывных водах 2—3% (в том числе нейтр. жира 1,6—2,4% и связанного 0,4—0,6%). Процесс непрерывной Р на соответственно приспособленном оборудовании периодич. Р значительно улучшается при предварительной непрерывной гидратации ПМ. Охтод жира в соапсток при Р (для ПМ) находится в пределах 1,5 $X + 1$ (X — кислотность ПМ). При повышенных кислотных числах ПМ процесс его непрерывной Р значительно ухудшается. Для ПМ с кислотным числом >3,5—4 при Р увеличивается эмульгирование и приходится снижать производительность установки. Г. Фрид

72088. **О результатах опытов по хранению шнекпрессовых жмыхов. Коваленко Н. П.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 69—71

Произведены опыты хранения жмыха (Ж), полученного по схеме «форпресс — экспеллер» и по схеме «фораппарат Коваленко — экспеллер». Средние показатели складированного (26—40°, длительность хранения 1 месяц) Ж 2-кратного прессования: масличность 8,08%, влажность 4,66%, кислотное число масла в Ж 6,81. Средние показатели Ж, выработанного по второй схеме (складирование при 26—45°, 40 дней): масличность 8,69%, влажность 5,18%, кислотное число масла 9,23. Высота слоя в обоих случаях 9 *м*. Показана возможность хранения Ж, выработанных по указанным схемам, в слое высотой до 9 *м* в течение 30—40 дней при условии охлаждения Ж перед складированием до 40—45°. При необходимости предварительного охлаждения Ж оно может быть произведено с помощью распыленной воды. Контроль т-ры Ж при хранении должен осуществляться дистанционными термометрами. Г. Фрид

72089. **Исследование венгерского свиного жира. II. Связь между составом и свойствами жиров. Переди, Середи** (Sertésvizsgálatok. II. Összefügés a hazai sertészsírok összetétele es jellemzői között. Perédi József, Szeredy Ida), Elelm. ipar, 1957, **11**, № 2, 49—54 (венг.)

Рассмотрена зависимость между свойствами свиного жира и содержанием в нем глицеридов с тремя ненасыщ., с одним, двумя и тремя насыщ. кислотными остатками. Приведены данные, характеризующие зависимость содержания насыщ. к-т и линолевой к-ты от йодного числа (ИЧ), $n^{60}D$ от ИЧ и содержания насыщ. к-т; т-ры плавления, т-ры затвердевания, разности этих т-р (наиболее характерна третья величина) и показаний пенетрометра Бейли от содержания насыщ. к-т; показаний пенетрометра от т-ры для разных жиров; содержания твердой фазы (дилатометрически) от т-ры и от состава глицеридов, индукционного периода окисления от содержания линолевой к-ты. Приведенные соотношения предлагаются для идентификации жиров. Часть I см. РЖХим, 1957, 46451.

Г. Юдкович

72090. **Изучение китовой ворвани. XII. Липиды *Calanus cristatus* (1). Состав жирных кислот жира *Calanus cristatus*, собранного в желудке финвала, добытого в северной части Тихого океана. Санки, Мори** (Saiki Masamichi, Mori Takajiro), Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1956, 21, № 9, 1041—1044 (японск.; рез. англ.)

Экстракцией *Calanus cristatus* спиртом, ацетоном и эфиром извлекают красно-коричневое масло с выходом 58,63% на сухое в-во. Содержание неомыляемых в масле 43,1%. Смесь жирных к-т масла состоит (в %) из миристиновой 9, пальмитиновой 7, насыщ. C_{18}-кислоты (следы), и ненасыщ. к-т: C_{14} 3, C_{16} 10, C_{18} 14, C_{20} 29 и C_{22} 28. Часть XI см. РЖХим, 1958, 9417.

Н. Любошиц

72091. **Изучение окисления рапсового масла и его жирных кислот. I. Окисление надкислотами. Охара, Синодзаки** (Ohara Sachiko, Shinozaki Yuichi), Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists' Soc., 1956, 5, № 4, 34—41 (японск.)

72092. **Максимальные перекисные числа жиров, подвергшихся самоокислению в различных условиях. Малкан, Картха** (Maximum peroxide values of autoxidizing fats under different conditions. Malhan

P. R., Kartha A. R. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C)15, № 6, B326—B327 (англ.)

Показано, что максим. величина перекисных чисел жиров, подвергшихся самоокислению, зависит от условий, при которых происходит самоокисление (выдерживание при определенной т-ре, пробулькивание воздуха), от т-ры процесса и от природы жира.

Н. Любошиц

72093. **Окисление жиров и антиоксиданты. Турвик** (Fettoxydation und Antioxydantien. Thorvik Leif), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 4, 121—123 (нем.)

Обзор. Применение и свойства различных антиоксидантов.

А. Войцеховская

72094. **Антиокислительная активность фенолов в зависимости от заместителей. Миллер, Куаккенбуш** (Antioxidant activity of phenols as related to effects of substituent groups. Miller G. J., Quackenbush F. W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 8, 404—407 (англ.)

Сравнивалась антиокислительная активность (по отношению к свиному жиру) фенолов с различными заместителями (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, 2,6-дибром-4-метилфенол, 2,6-дийод-4-метилфенол, 2,6-динитро-4-метилфенол, 2,6-дибензоил-4-метилфенол, 2,6-диметоксиметил-4-метилфенол, 2,6-диоксиметил-4-метилфенол; 2,6-ди(диметиламинометил)-4-метилфенол; 2,6-диметоксифенол; 2,6-диметокси-4-пропилфенол; 2,6-диметокси-4-пропионилфенол 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенилбензоат; 2,6-ди-метоксифенилпропионат и др.). Найдено, что активностью обладают только фенолы, имеющие электронотталкивающие группы в положении 2,6. Механизм действия фенолов, ди- и полифенолов одинаков.

И. Вольфензон

72095. **Антагонистическое действие антиоксидантов на ненасыщенные жирные кислоты. Олкотт, Эйнсет** (An antagonistic effect with antioxidants for unsaturated fats. Olcott H. S., Einset E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1958, 35, № 4, 159—160 (англ.)

При изучении действия различных антиоксидантов на жир менхады (Ж) найдено, что добавление α- и γ-токоферола к Ж, содержащему антиоксидант (6-этокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин), приводит к резкому уменьшению индукционного периода. Такое явление названо «антагонизмом». Аналогичное явление наблюдается для очищ. эфиров ненасыщ. жирных к-т и триглицеридов. Другие фенольные антиоксиданты не оказывают антагонистич. действия. Антагонизм также наблюдается при добавлении токоферола к Ж, содержащему в качестве антиоксиданта дифенил-*п*-фенилендиамин и 4-амино-*п*-дифениламин.

И. Вольфензон

72096. **Применение химических препаратов для защиты пищевых жиров от прогоркания. Герчук М., Иванова В.,** Сов. торговля, 1958, № 5, 40—42

Популярное изложение вопроса. И. Вольфензон

72097. **Стабилизация масел и жиров с применением антиоксидантов. Лебедева З. К.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 4, 12—15

Отмечено, что растительные масла более устойчивы к окислению, чем животные жиры, так как они содержат натуральные антиоксиданты — токоферолы (I), сезамол, госсипол, β-каротин и др. Наиболее богаты I масла: кукурузное (до 250 *мг*%), соевое (до 280 *мг*%) и хлопковое (до 100 *мг*%). В животных жирах I содержится в кол-ве 0,05—1 *мг*%. Устойчивость жиров зависит от режима выработки масел и жиров, так как в процессе выработки жиры подвергаются нагреву, действию влаги, кислорода воздуха, в результате чего уже в процессе произ-ва протекает индукционный период окисления, кроме того, могут разрушаться натуральные антиоксиданты и синергисты. Устойчивость жиров зависит от условий хранения, так при хранении в токе инертных газов, герметич. упаковке, пониженных т-рах стабильность их увеличивается, а также от применения антиоксидантов. Введение антиоксидантов непосредственно в готовые масла или в процессе их получения (последнее более целесообразно) повышает их стабильность.

И. Вольфензон

72098. **Сравнение методов определения устойчивости жиров, масел и пищевых продуктов, содержащих их. Гирхарт, Стакки, Остин** (Comparison of methods for testing the stability of fats and oils, and of foods containing them. Gearhart W. M., Stuckey B. N., Austin J. J.), J. Amer. Oil. Chemists' Soc., 1957, 34, № 9, 427—430 (англ.)

72099. **Автоматический контроль и регулирование непрерывного процесса гидрогенизации жиров и масел с применением газлифтов. Зарембо Г. В.,** Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, 1957, вып. 17, 41—54

Для процесса непрерывной гидрогенизации жиров и масел с применением газлифтов даны рекомендации по выбору приборов для контроля и регулирования расхода масла, паспортного катализатора и водорода; давления водорода и газовой фазы; т-ры масла и саломаса; уровня масла и саломаса. Приведена принципиальная схема автоматич. контроля и регулирования технологич. процесса и схемы 4 приборов.

В. Кашников

72100. **Течение гидролиза масла арахиса в присутствии липазы клещевины. Низамуддин, Кулкарни** (Progressive hydrolysis of groundnut oil by castor bean lipase. Naz Nizamuddin Hasan, Kulkarni G. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 11, C217—C218 (англ.)

Приведены результаты определения степени гидролиза масла арахиса, осуществляемого в присутствии препарата липазы клещевины при 37° в течение разных промежутков времени (10—150 мин.). Максим. степень гидролиза 24,47%. Отмечено изменение йодных чисел как неподвергнувшейся гидролизу части масла, так и свободных жирных к-т. Содержание моноглицеридов в негидролизованной части возросло с 1,71 до 3,5%, число омыления уменьшилось со 182,9 до 179,5.

А. Емельянов

72101. **Непрерывная дезодорация жиров. Файнберг Е. Е.,** Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 121—127

Изложены общие представления о процессе дезодорации (Д) жиров и влиянии различных факторов на степень отгонки ароматич. и других примесей (т-ры, продолжительности процесса, вакуума, скорости циркуляции и контакта жира с паром). Влияние подготовки жира к Д на качество дезодората и основные требования успешной Д (т-ра жира и впрыскиваемого пара, остаточное давление в дезодораторе). Внедрение в зарубежной жировой пром-сти непрерывной Д при глубоком вакууме и т-ре 230—250° и преимущества непрерывной Д. Описание конструкции и работы дезодорационных аппаратов (системы Гирдлера, Олье, дезодораторов колонного типа с ректификационными тарелками, дезодоратора «Слет» и непрерывно действующей дезодорационной установки Гипрожира).

Г. Фриц

72102. **Автоматизированное рецептурное отделение маргзавода. Тихонова Н. Д.,** Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 193—196

Приведена схема непрерывного приготовления маргариновой эмульсии с весовым учетом жиров, входящих в состав маргарина. Описаны конструкции и работа регуляторов расхода, дозирующих отдельные

компоненты рецептуры маргарина (эмульгатор, краситель, жировой набор, молоко, солевой р-р и др.).
Г. Фрид

72103. **Применение жирорастворимых синтетических красителей и красящих веществ** ***Bixa orollana*** **при изготовлении маргарина. Хуке, Онрюст** (Het aantonen van in vet oplosbare synthetische kleurstoffen en uit annatto bereide kleurstof in margarine. Hoeke F., Onrust H.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 12, 186—187 (гол.)

72104. **Исследование примесей технических масел, содержащихся в пищевых жирах. Люй Вэй-цзин, Шэнь Шу-пин, Сяо Мин-цюань, Шан У-еин, Ян Хун-минь,** Чжунхуа вэйшэн цзачжи, 1955, 3, № 6, 461—466 (кит.)

72105. **Исследование компонентов воска альфы. Савидан** (Recherсher sur la constitution de la cire d'alfa. Savidan Louis), Ann. chimie, 1956, **1** jan. fevr. 53—83 (франц.)

Исследована возможность разделения воска (В) альфы на составные части и изучен их характер. Показано, что при чередующихся операциях омыления, подкисления, хроматографирования на Al_2O_3 и горячего фильтрования на Na_2CO_3 можно разделить содержащиеся в В углеводороды с числом атомов С до 30, свободные к-ты, их эфиры и спирты с различной длиной цепи. Показано, что разработанный метод дает лучшие результаты, чем ранее описанные методы фракционированной кристаллизации и перегонки.
С. Якушкина

72106. **Изучение свойств минерального воска. Сюй Чжи-фан,** Хуасюэ шицзе, 1956, № 8, 386—392; № 9, 437—443 (кит.)

72107. **Исследования по кристаллизации воска. Темнов В. А.,** Пчеловодство, 1958, № 4, 30—34

Твердый воск (В) — многокомпонентное гетерогенно-кристаллич. в-во с неправильной формой кристаллов. Изменение кристаллич. структуры В продолжается и после остывания его до $\sim 20°$ и приводит к изменению свойств. Приведенные данные показывают, что при хранении В в течение 40 дней его коэфф. твердости повышается на 60,7—73,9%, хрупкость при этом возрастает. Механич. прочность (разрывная длина) при хранении искусств. вощины увеличивается на 35—55%. Прочность кристаллич. решетки В понижают различные примеси, а также заэмульгированная вода. Приведены коэф. твердости В с различной восковитостью сушм, а также мягкость, упругость и пластичность В с различным содержанием воды. При вальцевании и переработке В в лентообразующей машине получают В слоистой структуры, отличающейся высокой пластичностью, которая исчезает при длительном вылеживании.
М. Каплун

72108. **О новых мылах. Хон Чун,** Квахак ка кисуль (квахак-пхен), 1956, № 1, 45—48 (кор.)

72109. **Озон как окислитель при производстве мыла. Медер** (Ozon als Oxydationsmittel bei der Seifenherstellung. Mäder Kurt), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 23, 684—685 (нем.)

72110. **Процесс смешения. Цильске** (Mischen — Kneten — Rühren. Zilske Heinz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, 84, № 8, 215—218, 219 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Дан обзор оборудования, применяемого для приготовления мыльных смесей. Максим. эффект получен при использовании смесителя, представляющего комбинацию шнекового и Z-образного лопастного мешателя. Смеситель отличается высокой производительностью, обеспечивает достаточную степень измельчения и гомогенезации смеси, исключая из процесса операции на вальцах и в шнекмашине. По окончании смешения направление вращения шнека автоматически меняется на противоположное, и пластичная масса выдавливается через сетчатый диск, смонтированный в головке цилиндра. Смеситель приспособлен для работы под вакуумом, что позволяет осуществлять подсушку мыл в процессе их обработки до содержания жирных к-т 72%. Широкое применение находит также подготовительный котел, состоящий из обогреваемого кожуха, двух вертикальных шнеков и вспомогательных лопастных устройств, предназначенных для интенсификации смешения и предотвращения налипания кристаллизующихся компонентов на стенках аппарата.
Р. Левитанайте

72111. **Калибровочный штамповально-резальный станок для хозяйственного мыла системы Севостьянника М. М. Севостьянник М. М.,** Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 157—159

Сконструированный станок позволяет получать одинакового веса куски мыла (М), сократить процент обрези и брака. По металлич. строганой поверхности толкатели продвигают плиту М между двух гравированных валиков, которые силою пружин наносят на М необходимые отпечатки. За валиком расположен ряд стальных проволок, разрезающих плиту М на бруски. Регулирование веса куска М производится с помощью спец. ножа, срезающего излишнее против нормального веса М. Смачивание валиков производится автоматич. капельным устройством и волосяной щеткой. К первому резальному столу установлен под углом 90° другой стол, где бруски М разрезаются на куски. Производительность станка 76 *т* готового М за 8 час. Общее кол-во брака и обрези 6—7%.
Ф. Неволин

72112. **К вопросу об устранении пустот и трещин в туалетных мылах. Чжу Инь-тан,** Хуасюэ шицзе, 1956, № 6, 313—314 (кит.)

72113. **Ошибка в отборе проб из кускового мыла для определения влаги. Гильденберг, Бланк** (Error in the sampling of soap and detergent bars for moisture determination. Gildenberg L., Blank E. W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1958, 35, **№ 2**, 102—103 (англ.)

Установлено, что в куске мыла влага распределена не равномерно. Углы куска имеют меньшую влажность, чем центр. Рекомендуется во избежание ошибок при определении влаги брать для анализа весь кусок или вырезать симметричную часть его.
Ф. Н.

72114. **Определение влагосодержания мыла с помощью облучения. Цихоцкий** (Oznaczanie wilgotności mydeł metoda naświetlania za pomoca promienników. Cichocki Inż. Jan), Techn. przem. spożywcz., 1956, 5, № 6, 192—194 (польск.)

Разработан метод быстрого определения влажности мыла (М) с помощью ИК-излучателя: в чашке Петри диам. 7—8 *см* берут на аналитич. весах навеску М ($\sim$5 *г*), измельченного на сите с 25 *отв/см²*. Чашку Петри с навеской М помещают на фарфоровой пластине, отстоящей от перпендикулярно установленного к ней излучателя на 7 *см*. Пробу устанавливают в центре площади наиболее сильного облучения. Длительность экспозиции 3,5 часа для влажного М и 2,5 часа для подсушенного М. Затем чашки с пробами помещают в эксикатор для охлаждения. Через 10—15 мин. пробу взвешивают. Операцию повторяют через 15 мин. до получения разницы двух последних взвешиваний $\leqslant$3 *мг*. По разнице в весе определяют содержание воды в М. Метод дает результаты, отличающиеся от результатов, полученных обычным методом сушки на 0,3%. Время анализа сокращается вдвое.
М. Землянухина

72115. **Синтетические моющие средства. Снелл** (Synthetic detergents. Snell Foster Dee), Petrol. Refiner, 1957, 36, **№ 11**, 205 (англ.)

Обзор различных синтетич. моющих средств (МС), поступающих на рынок. Данные о продаже жидких

и твердых мыл и МС за первую половину 1957 г. по сравнению с 1956 г. О. Леонтович

72116. Развитие производства и потребления мыла и синтетических детергентов в Индии. Субба-Рао (New developments in soaps and synthetic detergents and the scope for their application in India. Subba Rao T. V.), Oléagineux, 1958, 13, № 1, 223—228 (англ.; рез. франц.)

72117. Синтетические моющие средства и методы их изготовления. Неволин Ф. В., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 137—146

Обзор развития произ-ва синтетич. моющих средств (МС) в капиталистич. странах. Классификация МС, исходное сырье и методы произ-ва. Зависимость свойств алкилсульфатов и алкилбензолсульфонатов от их хим. структуры. Рецептуры МС, рекомендуемые для нашей пром-сти. Ф. Неволин

72118. О непрерывных и новых методах работы в отечественном производстве моющих средств. Беспятов М. П., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 15, 147—155

Кратко изложено развитие в СССР непрерывных методов работы в мыловаренной пром-сти. Подробно описан непрерывный метод и аппарат ТБН-2 системы Тютюнникова, Беспятова и Науменко для непрерывного карбонатного омыления. Ф. Неволин

72119. Получение эмульгатора и синтетических моющих средств. Эмульгаторы и «ламепон». Бао Гуан-ди, Жаньхуа, 1956, № 6, 256—257 (кит.)

72120. Производство додецилбензола из фракции гидрированного керосина, полученного из испанских битуминозных сланцев. Мартинес-Гайоль (Fabrication de dodécyl — benzène commercial partant d'une coupe étroite de kerosène provenant d'huile hydrogénée de schistes bitumineux espagnols. Martinez Gayol Roman), Chimie et industrie, 1958, 79, № 3, 283—289 (франц.; рез. англ., исп., нем.)

Додецилбензол (I) получен с хорошими выходами хлорированием фракции гидрированного керосина (К), т. кип. 185—220°, полученного из испанских битуминозных сланцев, с последующим алкилированием C_6H_6 и $C_6H_5CH_3$. Хлорирование проводят при 65° в присутствии 0,3—0,05% J, содержание Cl в хлорированном К 20,5%. Алкилирование проводят в присутствии 4,5% $AlCl_3$ при 30°, приливая хлорированный К к двойному кол-ву C_6H_6 или $C_6H_5CH_3$. Описан непрерывный способ получения $AlCl_3$. Неочищ. алкилат (НА) сульфируют, разбавляют 10%-ным спиртом, полностью отделяют К и получают сульфонаты очень хорошего качества с выходом 98,6%, считая на вошедший в р-цию К. При очистке НА перегонкой при 1 *ата* получают 40% углеводородов, содержащих 30—40% в-в, пригодных для сульфирования, остаток используют как технич. I. Перегонкой остатка в вакууме получают очищ. I, т. кип. 190—240/50 *мм*, выход 45%, считая на НА, и 15% высших алкилбензолов. Приведены свойства технич. I и очищ. I по сравнению с тремя наиболее распространенными алкилбензолами, получаемыми из нефтяного К. В. Красева

72121. Сульфирование алкилбензолов. Давидзон (The sulphonation of alkyl benzene. Davidsohn A.), Soap. Perfum. and Cosmetics, 1958, 31, № 4, 392 (англ.)

Предложен метод быстрого определения содержания алкилбензолов, не вступивших в р-цию в процессе их сульфирования. К пробе реакционной смеси (200 *г*) прибавляют при охлаждении и перемешивании 10—15% воды, центрифугируют и получают алкилбензолсульфокислоту, содержащую 85—90% активного детергента. 20 *г* к-ты растворяют в 100 *мл* воды, нейтрализуют р-ром NaOH (фенолфталеин) и доводят водой вес р-ра до 180 *г*. 30 *мл* этого р-ра разбавляют 30 *мл* спирта. Муть не появляется при 30°, если содержание несульфированного продукта в смеси ≤ 2%. Для определения требуется 10 мин. Метод применим ко всем алкилбензолам. При сульфировании свободным SO_3 20 *г* образца нейтрализуют NaOH и разбавляют водой до 190 *г* (центрифугирование не проводят). Нейтрализованный р-р вновь нагревают до 80° и подщелачивают до pH 8—9. Пробу этого р-ра разбавляют спиртом и анализируют, как описано выше. М. Калнуи

72122. Пенящаяся отбеливающая жидкость. Богман (Schuimend bleekwater. Boogman J.), Oliën, vetten en zeep, 1956, 40, № 7, 97—98 (гол.)

72123. Препараты для споласкивания посуды. Вильсон, Мидзуно, Крецелиус (Rinse additives for machine dish washing. Wilson John L., Mizuno William G., Crecelius Samuel B.), Soap and Chem. Specialties, 1958, 34, № 2, 48—52, 170—171 (англ.)

Применение р-ров спец. препаратов позволяет быстро высушить посуду без оставления на ней «водяных пятен», исключить применение полотенец, которые загрязняют посуду. Указано, что препараты для споласкивания посуды должны быть совершенно безвредны для здоровья, не должны образовывать пены в моечной машине, обеспечивать быстрое стекание воды с посуды и высушивание ее, не должны оставлять пленки на поверхности воды, быть устойчивыми при различных т-рах и в жесткой воде. Основными препаратами, отвечающими этим требованиям, являются неиногенные соединения: производные сорбита, полиоксиэтиленовые эфиры таллового масла, полиэтиленовые эфиры пропиленгликоля. Кроме основных продуктов, в р-ры для споласкивания добавляют этиловый или пропиловый спирты, четвертичные аммониевые соединения. Ф. Неволин

72124. Определение поверхностного натяжения в точном микрокапиллярном приборе. Невин (Surface — tension determinations with a precision micro capillary rise apparatus. Nevin C. S.), J. Amer. Oil Chemists' Sol., 1956, 33, № 3, 95—98 (англ.)

Описан простой, точный и быстрый метод определения поверхностного натяжения. Приведены данные для C_6H_6, *н*-пентадекана и метилового эфира лауриновой к-ты. Н. Любошиц

72125. Мойка бутылок. Дебрусселль, Декан (Considerazioni sul lavaggio delle bottiglie. Desbruxellec J., Descamps H.), Latte, 1958, 32, № 1, 32—35 (итал.)

См. РЖХим, 1958, 2750, 34057

72126. К вопросу о выборе насадок для моечных автоматов. Егорова В. И., Тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-та, 1958, вып. 4, 69—74

На основании опытных данных доказана нецелесообразность применения цилиндрич. насадок в моечной машине, рекомендуются конич. насадки. Приведена методика подбора параметров струи моющей жидкости с учетом диаметра горла посуды. Ф. Неволин

72127 С. Спецификация на сургуч (Specification for sealing wax. U. D. C. 667.812.5 (083.75) (54).). Инд. стандарт 1S № 868, 1956

Технические условия и методы испытаний. В. М.

72128 П. Улучшение качества хлопкового масла соответствующей подготовкой хлопковых семян к экстракции. Кинг, Тербер (Improving cottonseed oil while preparing the seed for oil extraction. King William H., Thurber Francis H.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2784205, 5.03.57

Запатентован способ подготовки к экстракции хло-

новых семян, обеспечивающий низкую цветность масла и отличающийся тем, что хлопковую мятку перемешивают с 0,5—2,5 вес.% водн. р-ра щелочи (предпочтительно 5—10%-ного р-ра NaOH), который образует со свободным госсиполом (I) мятки растворимые в воде, но не растворимые в масле производные I. Конц-ию щел. р-ра подбирают так, чтобы при указанном его кол-ве влажность смеси его с мяткой составила 15—25%. Обработанную таким образом мятку подвергают тепловой обработке (77—113°) при перемешивании для снижения влажности до 4—11%. Пример. Образцы хлопковой мятки перемешивают с 0,5—2% водн. 5—10%-ного р-ра NaOH и подвергают тепловой обработке при 82—100° (30—60 мин.) до влажности 4—11%. Масло, экстрагированное гексаном, содержало 0—0,06% I и после рафинации и отбелки имело цветность 0,9—0,29 красных по Ловибонду (против 0,07—0,39% I и 5,8—75,4 красных при обычной подготовке семян к экстракции). Г. Фрид

72129 П. Альдониламиды эфиров аминокислот. Джонас (Aldonyl amides of amino acid esters. Jonas John J.) [National Dairy Products Corp.]. Пат. США 2785152, 12.03.57

При р-циях α-аминокислот (I), этерифицированных спиртами с 12—18 атомами С, или хлоргидратов I в присутствии NH_3 с альдоновыми к-тами (II) получают N-альдонилпроизводные эфиров I (III). Эфиры I можно ацилировать также эфирами или лактонами II. Р-ции протекают при 40—70° в р-рителе (безводн. спирты или $CH_2OHCH_2OCH_3$) или без р-рителя. III обладают высокой поверхностной активностью в водн. средах, не токсичны и могут применяться для эмульгирования пищевых жиров. Охарактеризованы способности некоторых III к геле- и пенообразованию, их диспергирующая и эмульгирующая способность и приведены поверхностные натяжения 0,1%-ных водн. р-ров. Напр., 3,3 *г* стеарилглицината в 50 *мл* безводн. метанола кипятят при перемешивании в течение 2 час. с 3,4 *г* δ-лактона лактобионовой к-ты (IV), охлаждают, фильтруют, промывают осадок метанолом и эфиром и получают N-лактобионилстеарилглицинат (V). Фильтрат упаривают и получают еще некоторое кол-во V, выход 70%, т. пл. 110—115°. Приведены данные по растворимости и термич. устойчивости V. Аналогично получают N-лактобионилстеарилполиглицилглицинат, т. пл. 96—98°, выход 40% и N-глюкуранилстеарилглицинат, т. пл. 70—75°, выход 70%. Кислотный гидролизат казеина этерефицируют стеариловым спиртом в присутствии кислого катализатора, полученную смесь эфиров I обрабатывают IV и получают смесь N-лактобионилпроизводных, т. пл. ~ 70°. Приведены способы получения N-глюконилстеарилглицината (т. пл. 65—67°, выход 80%) из хлоргидрата IV и соответствующих δ-лактонов и способ получения N-лактобиониллаурилглицината (т. пл. 80—83°, выход 50%) из соответствующего хлоргидрата и метиллактобионата. М. Каплун

72130 П. Усовершенствование воска (Perfectionnement aux cires) [Soc. Mégavolt]. Франц. пат. 1132811, 18.03.57

При добавлении к воску синтетич. смол получают продукт более пластичный, с лучшими диэлектрич. свойствами, без понижения т-ры плавления. И. Вольфензон

72131 П. Способ изготовления свечей с окрашенным пламенем. Мурман, Мулер (Art of producing candles with colored flames. Moorman Wilbur C., Muhler Joseph C.). Пат. США 2771764, 27.11.56.

Запатентован способ изготовления свечей, горящих ярко окрашенным пламенем без брызг и вредного дыма и при полном сгорании всех составных частей. Для изготовления свечей используют, напр., Li, Ba, Ca, Al, Mg, Na, K или Sr-соли нитроуксусной к-ты. Пример. Для изготовления свечей, горящих хорошим красным пламенем, смешивают 1 ч. Li-соли нитроуксусной к-ты и 3 ч. глицерина, а затем 2 ч. полученного продукта смешивают с 4 ч. сорбита, а конечный продукт смешивают со свечным парафином. Вместо указанной Li-соли можно взять Sr-соль муравьиной к-ты, которая также придает красную окраску пламени. Г. Фрид

72132 П. Процесс получения мыл (Procédé de fabrication de savons et savons résultant de l'application de ce procédé) [Maria-Luisa Alonzo Huerta]. Франц. пат. 1131784, 27.02.57

Патентуется процесс приготовления туалетных мыл для разового индивидуального потребления в форме листочков или тонких пластинок, состоящий в добавлении к обычному мылу ряда в-в, придающих пластичность перерабатываемой массе и обеспечивающих получение листочков или пластинок мыла. Примерный состав (в %) подобных мыл: 1) Na-мыло 37,0, метилцеллюлоза 1,85, глицерин 5,55, бутилцелозольв (р-ритель) 0,25, жирные спирты 18,5, вода 11,0, скипидар 25,75, минер. масло 0,15 2) Na-мыло 37, агар-агар или альгинаты 2, сульфированный лауриловый спирт 10, жирные спирты 10, хлорофилл 2, вода 20, скипидар 18,9, минер. масло 0,1. Ф. Неволин

72133 П. Способ полного использования куска мыла. Отен, Сезар (Perfectionnements aux objets dont l'usage provoqué la diminution du volume et en particulier aux savons. Autin Jean—Arthur, César René). Франц. пат. 1127920, 27.12.56

Патентуется способ полного использования остатков мыла путем введения внутрь мыла постороннего тела (ядро). Последнее может иметь различную форму. Это позволяет полностью использовать все мыло, прилегающее к ядру. Ф. Неволин

72134 П. Способ получения алкилсульфонатов. Швед (Sposób otrzymywania sulfonianow alkilowych. Szwed Władysław) [Instytut Naftowy]. Польск. пат. 36674, 20.09.55

Алкилсульфонаты получают из нефти (предварительно очищ. 100%-ной H_2SO_4, взятой в кол-ве 15—55%) взаимодействием при облучении УФ-лучами с Cl_2 и SO_2 (объемное соотношение 1 : 2, т-ра 30—40°, степень превращения до 80%) и последующим щел. омылением полученных сульфохлоридов (30%-ный NaOH, 50—70°). Продукт применяется как синтетич. моющее в-во. Я. Штейнберг

72135 П. Моющие составы. Льюис, Стейнер (Detergent compositions. Lewis Allen H., Stayner Richard D.) [California Research Corp.] Пат. США 2772239, 27.11.56

Предложены моющие составы (МС), включающие активный органич. моющий компонент (МК) и пеноулучшающий компонент (ПК). МК состоит из водорастворимых сульфатов нормальных алифатич. спиртов (в основном C_{18}), полученных из жирных к-т гидрированного твердого жира, а также водорастворимых сульфонатов моноалкилбензола (C_{12} — C_{15}). Могут использоваться также и Na-соли. Отношение сульфатов к сульфонатам изменяется от 1 : 1 до 1 : 6. В качестве ПК используют *n*-ацилфенолы, ацильная группа которых имеет прямую цепочку с 8—16 атомами С. МС включает 5—50 вес.% ПК в расчете на вес сульфатов. Патентуемые детергенты содержат 10—40 вес.% МС и 60—90 вес.% водорастворимой неорганич. соли. С. Басс

72136 П. Изготовление маслянистого шампуня. Каваками (Kawakami Jasota) [Кабусики кайся Каваками кэнкюсё]. Японск. пат. 4528, 14.06.56

К основе, описанной в японск. пат. 1385 (55) (см.

РЖХим, 1958, 107479), прибавляют метилцеллюлозу. При этом р-р становится более вязким, сохраняя прозрачность. Э. Тукачинская

72137 П. Ионообменный крахмал. Мацусигэ Сакаэ. Японск. пат. 5597, 9.08.55

В порошок декстрина добавляют порошок ионообменых смол (0,5—5,0 *г* на 100 *г*), хорошо смешивают и используют в таком виде или прессуют. Белье, выстиранное и обработанное таким крахмалом, хорошо поглощает ионы Na, содержащиеся в поте, не оставляет на теле соли, придает коже нейтральность, не имеет запаха. Во время стирки ионообменные смолы смягчают воду и дают экономию мыла. В. Гужавин

См. также: Хим. характеристика пищевых масел 28249Бх

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

72138. Теплопроводность глюкозных растворов. Попов В. Д., Жура С. К., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 115—121

Опытное определение, с помощью шарового бикалориметра, теплопроводности (λ) чистых глюкозных р-ров с конц-ией 20, 40 и 60% сухих в-в (СВ) в интервале т-р от 50 до 95° позволило вывести обобщающее ур-ние $\lambda = 0{,}531 - 0{,}245$ СВ/100 + (0,10295—0,0975 СВ/100) t/100 *ккал/м²·час·град*, где t — т-ра. Даны 2 рисунка и 3 графика. Г. Бенин

72139. Перспективы развития сахарной промышленности в Черкасской области. Милируд Б. Т., Парходько А. П., Сахарная пром-сть, 1958, № 4, 5—7

72140. Сахарная промышленность Хмельницкой области. Шарко А. П., Костенко А. С., Сахарная пром-сть, 1958, № 3, 4—7

72141. Взаимосвязь между изменением кислотности и цвета сухой сахарозы при нагревании. Хиршмюллер, Эйххорн (Beziehungen zwischen Säuremenge und Verfärbung beim trockenen Erhitzen von Saccharose. Hirschmüller H., Eichhorn H.), Z. Zuckerind, 1958, 8, № 3, 111—114 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовалось влияние различных добавок к сахарозе на изменение ее кислотности и цвета (образование коричневой окраски) при нагревании. Пробы (по 7 *г*) чистой сахарозы (99,99%), с добавкой ничтожных кол-в (0,007—0,0045 *г*) солей [NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, $Fe_2(SO_4)_3$, $CuCl_2$, KCl, NaCl, бетаинхлоргидрат] или их смесей, нагревали до 170° в течение 15 мин. Плав растворяли в мерной колбе (100 *мл*) и в полученном р-ре определяли pH (стеклянным электродом) и, после усреднения до pH 7, цвет (спектральным фотометром). Установлено: 1) между изменением цвета и кислотности существует прямая корреляция; 2) все исследованные добавки повышают кислотность и интенсивность цвета; 3) эти повышения для различных добавок различны и при одной и той же добавке увеличиваются с повышением процентного ее содержания в сахарозе. Н. Гарденин

72142. Хранение мытой сахарной свеклы. Вайна (Die Lagerung gewaschener Zuckerräben. Vajna S.), Z. Zuckerind., 1958, 8, № 4, 181—183 (нем.; рез. англ., франц.)

Опыты хранения мытой и немытой свеклы в одинаковых условиях показали, что при хорошей вентиляции интенсивность процесса дыхания и связанная с ним потеря сахара равновелики. Указаны преимущества хранения в кагатах мытой свеклы. Н. Гарденин

72143. О рациональной конструкции высоконапорного свеклонасоса. Шлипченко З. С., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 123—127

Приведены технич. данные свеклонасосов: RN-500 (чешский), Знаменского и Пенского машиностроительного з-да и их соответствие эксплуатационным требованиям сахарных з-дов при условии создания ими одинакового напора в 18 *м*. В связи с несовершенством существующих конструкций свеклонасосов рекомендуется программа неотложных изысканий наиболее рационального типа высоконапорного свеклонасоса, который давал бы, при требуемом напоре и производительности, наименьший расход энергии, устойчивость в работе и наименьшие повреждения свеклы. Г. Бенин

72144. Исследование процесса извлечения сахара из свекловичной стружки диффузионным способом. Грачев Ю. П., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1958, вып. 11, 62—77

Предложен метод расчета процесса извлечения сахара из свекловичной стружки на основе решения дифференциального ур-ния диффузии для одномерной и трехмерной задач с граничными условиями реального процесса. Разработан и опробирован метод определения диффузионных констант в свекловичной стружке с учетом влияния скорости движения жидкости, уд. нагрузки и т-ры. На базе основных теорем теории вероятности получены зависимости для определения эквивалентного размера пор межстружечного пространства. Запроектирована, изготовлена и испытана полупроизводственная непрерывно действующая диффузионная установка новой конструкции. Предложена конструкция опытного образца установки на 10 000 *ц* в сутки, принятая пром-стью для реализации. Н. Гарденин

72145. Непрерывное выщелачивание в барабанном диффузионном аппарате. Фишер (Kontinuierliche Auslaugung durch Trommeldiffusion. Fischer Hans—Joachim), Zuckererzeugung, 1958, 2 № 4, 89—92 (нем.)

Приведены показатели работы аппарата Berge на з-де в 1957 г. Определимые потери на диффузии составляли 0,5% при откачке сока в 90% и 0,14% при откачке 135%. При т-рах вступающих в барабан смеси сока и стружки 80°, воды 50° и воды с жомового пресса 80° т-ра во всех камерах барабана устойчиво держалась в пределах 68—71°. Благодаря хорошей изоляции эпизодич. простои < 3 час. существенно не отражались на температурном режиме диффузии. Оптимальная продолжительность выщелачивания 65—70 мин (число оборотов барабана 24—26 в 1 час.). В нормальных условиях работы стерильность выщелачиваемой стружки поддерживалась за счет т-ры в барабане, а при отклонениях в режиме появлялась необходимость периодич. подачи в середину аппарата формалина, порциями в 0,01% от веса свёклы. Изменение поляризации стружки в процессе выщелачивания показывает, что плазмолиз продолжается и завершается в первых камерах аппарата. Н. Гарденин

72146. Автоматизация мерников диффузионного сока. Пелетминский В. Н., Сахарная пром-сть, 1958, № 3, 39—42

Предлагается заменить применяемые обычно два мерника для сока с диффузионной батареи одним мерником и расположенным ниже буферным сборником. На трубопроводе, для сока из диффузионной батареи в мерник и перепускающем его из мерника в сборник, устроены два вентиля с резгруженными клапанами и электрогидравлич. управлением. Кнопки для открывания вентиля, подающего сок в мерник, расположены вблизи диффузоров; управление вентилем, пере-

пускающим сок из мерника в сборник, производится автоматически с поплавковым устройством в мернике. Установка успешно эксплуатировалась в 1957 г. на Красноружском з-де, штат обслуживающих диффузию сократился на 3 человека в сутки. Даны эскиз вентиля и электрич. схема автоматизации мерника с включением счетчика числа откачек. Н. Гарденин

72147. **Трудности в свеклосахарном производстве в связи с изменениями в составе свекловичной мякоти. Душинская, Вархаловский** (Zmiany w składzie miąższu buraczanego jako źródło trudności technologicznych. Duszyńska Krystyna, Warchałowski Andrzej), Gaz. cukrown., 1957, 59, № 12, 321—324

Дана характеристика физ.-хим. изменений свекловичной мякоти под влиянием внешней среды. Исследовано изменение состава свекловичной мякоти в произ-ве 1956—1957 гг. (определяли кол-во целлюлозы, гемицеллюлозы и пектиновых в-в), а также свойства продуктов распада. Суммарное уменьшение кол-ва мякоти (в основном за счет пектиновых в-в) составляет 0,13%, что приводит к уменьшению выхода жома и накоплению продуктов распада (в основном соединения с мол. в. > 5000) в диффузионном соке (до 350 *г/гл*). Наличие несахаров затрудняет очистку и кристаллизацию сока. Я. Штейнберг

72148. **Исследование влияний pH на пептизацию пектиновых веществ из свежей свеклы. Жура К. Д.**, Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 17—20

Лабораторными опытами установлено, что оптимум pH миним. пептизации пектиновых в-в свежей свекловичной стружки совпадает с pH нормального сока свеклы. Рекомендуется для диффузии применять слабо подкисленную воду (pH 6,5—6,7). Г. Бенин

72149. **Лабораторные опыты по очистке диффузионного сока с частичным возвратом пересатурированного сока. Тот-Жига, Мадьяр** (Laboratóriumi létisztítási kísérlet túlszaturàlt lé visszavételével. Tóth-Zsiga István, Magyar Károlyné), Cukoripar, 1957, 10, № 11-12, 208—212 (венг.; рез. русск., нем.)

Установлено, что возврат сатурированного или пересатурированного сока в диффузионный сок в кол-ве до 100% улучшает отстаивание и фильтрацию сока I сатурации, причем скорость фильтрации возрастает в 3—5 раз. По резюме автора

72150. **Из производственного опыта по очистке сока. Вернер** (Betriebserfahrungen mit der Saftreinigung. Werner Erich), Z. Zuckerind., 1958, 8, № 4, 165—170 (нем.; рез. англ., франц.)

При переработке испорченной свеклы еще раз подтвердилась возможность улучшить фильтрацию сока I сатурации за счет изменения режима диффузии и сокоочистки (форсированное выщелачивание стружки при пониженных т-рах, сброс диффузионных вод, горячая преддефекация и форсированная горячая дефекация с повышенной щелочностью). Описана вновь смонтированная сокоочистная установка и результаты ее испытаний при различных технологич. схемах (без и с преддефекацией и с дефекосатурацией). Установлено, что увеличение возврата части (30% и более) сгущенной суспензии из отстойника в первую камеру преддефекатора улучшает работу отстойников и барабанных вакуум-фильтров. Отмечено преимущество управления процессом по электропроводности, а не по pH среды. Н. Гарденин

72151. **О теории последней сатурации. Часть III. Обработка соков после последней сатурации. Бурианек, Дурдик** (Příspěvek k theorii poslední saturace. III část. Úprava šťáv po poslední saturaci. Buriánek Josef, Durdík František), Listy cukrovárn., 1956, 72, № 7, 151—152 (чешск.; рез. русск., нем.)

Оптимальная щелочность, при которой происходит миним. осаждение $CaCO_3$ в выпарном аппарате, не всегда удовлетворяет требованиям дальнейшей обработки — происходит потемнение и образование редуцирующих в-в. Если щелочность слишком велика (что бывает при высокой природной щелочности), сок желательно насыщать до оптимальной щелочности, а после фильтрации ее снижать обработкой сиропа к-той, или на ионитах. При низкой щелочности (в случае низкой природной щелочности) необходимо насыщать до оптимальной щелочности, а после фильтрации необходимо ее повышать добавкой соды или гидроокиси натрия. Часть II см. РЖХим, 1958, 48359. Б. Адамец

72152. **Изменение вязкости маточного раствора при варке утфеля второго продукта. Попов В. Д., Черный А. М.**, Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 109—114

Приведены некоторые результаты измерения вязкости маточного р-ра утфеля 2-го продукта при варке его в промышленном аппарате с кольцевой подвесной камерой. Пробы отбирали через каждые 5—10 мин. до заводки кристаллов и в дальнейшем — до и после подкачек. Активное время варки составляло 670—780 мин. Вязкость определяли вискозиметром Гепплера при 60, 70, 80 и 90°. Показана связь между изменением вязкости, пересыщения, конц-ии маточного р-ра и режимом подкачек в процессе варки. Г. Бенин

72153. **Опыт измерения скорости циркуляции при кипении высококонцентрированных сахарных растворов. Сагань И. И.**, Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 103—107

На опытной установке для изучения теплообмена и гидродинамики при кипении густых сахарных сиропов испытан сконструированный прибор для измерения скорости циркуляции высококонцентрированных р-ров. Описаны прибор и результаты испытания прибора при его работе в контуре естественной циркуляции и сопоставлены измерения с трубкой Клеве. Даны рисунки и графики, характеризующие работу прибора. Г. Бенин

72154. **Тепловой расчет вакуум-аппарата второго продукта. Гаряжа В. Т.**, Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 81—90

Приведен расчет вакуум-аппарата периодич. действия для уваривания утфеля 2-го продукта при 2-продуктовой технологич. схеме произ-ва сахара. В основу расчета положен метод В. Д. Попова, предусматривающий увязку процессов теплообмена и кристаллизации и данных, полученных автором при исследовании теплообмена при варке утфеля 2-го продукта. Г. Бенин

72155. **Переработка мелассы с помощью ионообменных фильтров. Применение продуктов переработки в качестве сырья для промышленного органического синтеза. Вайна** (Melasz feldolgozása ammóniás ioncserélő eljárással. A feldolgozásnál kapott termékek mint szerves vegyipori alapanyagok. Vajna Sándor), Vegyipari kut. int. közl., 1954, 4, 105—109 (венг.; рез. русск., нем.)

72156. **Производство лактозы в промышленных масштабах. Халл** (Commercial production of lactose. Hull M. E.), J. Dairy Sci., 1958, 41, № 2, 330—331 (англ.)

72157. **Влияние удобрения на урожайность, питательную ценность и пекарские свойства крахмалов пшеницы. Момтаз-эль-Гинди** (The influence of fertilization on the yield, the nutritional value and the baking behavior of wheat starches. Momtaz

el-Gindy M.), Stärke, 1957, **9**, № 11, 225—232 (англ.; рез. нем.)

Результаты 2-годичных опытов над белозерной, мучнистой и стекловидной типами пшениц на глинисто-песчаной почве по влиянию различных комбинаций минер. удобрений на качество, урожайность и хим. состав зерна и крахмала. Н. Баканов

72158. Влияние различных осветлителей на поляриметрическое определение крахмала по Эверсу. Зеленка, Копршива (Der Einfluß verschiedener Klärmittel auf die polarimetrische Stärkebestimmung nach Ewers. Zelenka S., Kopriva B. H.), Stärke, 1957(1958), **9**, № 12, 247—250 (нем.)

Описана методика работы и результаты по установлению влияния на точность определения крахмала методом Эверса осветлителей: 3%-ного р-ра $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ в дозировках от 2 до 15 *мл*, р-ров молибденовокислых NH_4 или Na — от 1 до 4 *мл*, 30%-ного ацетата свинца $[Pb(CH_3CO_2)_2]$ и осветлителя Карреца (30%-ный р-р $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и 15%-ный р-р $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$). Установлено, что конц-ия крахмала и применяемые фосфорно-вольфрамовая к-та и молибденовокислые NH_4 и Na значительно влияют на точность определения, в то время как при осветлителе Карреца получаются точные, теоретич. результаты. На основе математич. обработки данных исследования для р-ров картофельного крахмала 1—3 *г* в 100 *мл* и при применении 2—15 *мл* 3%-ного р-ра фосфорно-вольфрамовой к-ты истинная поляризация почти точно определяется по ур-нию $P = P_1 + 0{,}13\,A - 0{,}2$, где P — истинная поляризация в ° Венцке, P_1 — отсчитанная поляризация в тех же градусах, A — взятое кол-во в *мл* 3%-ного р-ра осветлителя. Н. Баканов

72159. Снижение вязкости альгината Na при нагревании. Сато, Морита, Накараи (Sato Hisatsugu, Morita Mutsuo, Nakarai Kazumi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 9, 1174—1176 (японск.)

Изучено влияние т-ры и времени нагревания на изменение вязкости натриевой соли альгиновой к-ты (I) в жидком и порошкообразном состоянии. На основании полученных результатов предложен ряд мер для получения I с высокой вязкостью. При сушке I необходимо избегать высоких т-р и сокращать время процесса. Оптимальный режим: сушка под вакуумом 2—3 часа при 50—60°. При экстрагировании I желательно также процесс вести при интенсивном размешивании короткое время и при низкой т-ре. Ким Су Ен

72160 П. Метод и вещества для борьбы с пенообразованием. Юрсич (Antifoam compositions and method of foam inhibition. Jursich Myron J.) [National Aluminate Corp.]. Пат. США 2727009, 13.12.55

Патентуются новые улучшенные в-ва, препятствующие пенообразованию (ВПП) в водн. р-рах, в частности в свеклосахарном произ-ве, с большой активностью, при больших разведениях, хорошо смешивающиеся с водой, действующие не омыляясь в присутствии извести, не теряющие активности в присутствии свекловичной стружки и не вносящие в конденсат выпарных аппаратов (идущий на питание паровых котлов) соединений, вредно действующих на котлы. ВПП состоят из смеси: 1) лейцитина (Л) обычного, продажного; 2) Ucon LB 1715 (У) монобутилового эфира оксипропилендиола с мол. в. ~ 2000—2100, полученного прибавлением окиси 1,2-пропилена к бутиловому спирту; 3) полиоксиэтиленгликоля 400 дилаурата (I), являющегося двойным эфиром, полученным путем этерификации 1 моля полиоксиэтиленгликоля, имеющего мол. в. ~ 400 с 2 молями лауриновой к-ты, обычной, продажной, полученной из кокосового масла и содержащей жирные к-ты с C_8, C_{10}, C_{12} и C_{14}; 4) керосина (К) и 5) тяжелого керосина (ТК), служащего минер. заменой тюленьего или китового жира. Даны два рецепта (в %) ВПП: смесь А 25 Л, 10 У, 10 I, 55 ТК; смесь В — 21,8 Л, 8,7 У, 8,7 I, 13 К, 47,8 ТК. Примеры применения. 1. Добавление 25 ч. смеси В в мерник диффузионного сока на 1 млн. ч. содержащегося в соке сахара препятствовало пенообразованию не только в самом мернике, но и в процессе дефекации и сатурации. 2. Добавление 25 ч. смеси В на 1 млн. ч. сахара в два отделения непрерывно действующего диффузионного аппарата давало такой эффект, как добавление 50 ч. в три отделения ранее применявшихся ВПП. Хорошие результаты получены также при применении в дефекосатурации, уваривании, при обессахаривании мелассы и других процессах. М. Гарденин

72161. П. Способ получения лактозы. Уоллес (Method of making lactose. Wallace Alexander E.) [M. & R. Dietetic Lab. Inc.]. Канадск. пат. 517614, 517615, 18.10.55

Патентуются способы получения лактозы высокой чистоты из сыворотки, имеющей pH в пределах 4—4,7, которые состоят в проведении следующих операций: 1. нагревание сыворотки для коагуляции белков и удаление последних; 2. добавление к сыворотке гидроокиси щел. металла (извести) с доведением pH р-ра до 5,8—6,8; 3. обработка очищ. от белков сыворотки на катионообменнике, при помощи которого труднорастворимые соли Ca и Mg замещаются легкорастворимой солью щел. металла или к-той; 4. сгущение очищ. р-ра, кристаллизации лактозы, отделении ее и промывке водой. Последовательность первых трех операций, а также и pH исходной и очищ. на ионообменнике сыворотки, могут видоизменяться. Н. Баканов

72162 П. Способ получения лактозы. Уоллес, Джеймс (Method of making lactose. Wallace Alexander E., James David E.) [M & R. Dietetic Lab., Inc.]. Канадск. пат. 517616, 18.10.55

В доп. к пат. 517614, 517615 допускается на первой стадии нагрев сыворотки с гидроокисью щел. металла (известью) при pH 5,8—6,8 и последующее отделение белка, после чего уже следует обработка р-ра на катионообменнике. Н. Баканов

72163 П. Процесс получения многоатомных спиртов, в частности сорбита, гидрогенизацией сахаров. Алеритьер (Procédé de préparation de polyols en particulier de sorbitol, par hydrogénation de sucres. Alhéritière Louis) [Les Usines de Melle]. Франц. пат. 1129631, 23.01.57

Способ состоит в гидрогенизации соответствующих сахаров в р-ре водн. спирта различной крепости, но ⩾ 50% метанола или этанола, в присутствии Ni-катализатора. Выполнение имеет 3 модификации: 1. проведение гидрогенизации спирт. р-ра сахара, постепенно загружаемого в автоклав, при перемешивании; после окончания р-ции выпускают р-р, оставляя катализатор в автоклаве, который загружают свежим р-ром сахара; 2. непрерывная гидрогенизация горячего спирт. или водно-спирт. р-ра сахара, пропускаемого через насадку из Ni-катализатора, загруженного в колонну, и непрерывной подачей в нее H под давлением; 3. проведение гидрогенизации при 80—150° под давл. ⩾ 15 *ати* в присутствии Ni-катализатора Ренея; 4. использование р-рителя, содержащего 70—95 вес.% спирта, благодаря чему р-ры выделяют кристаллы непосредственно после охлаждения. Пример. В автоклав при перемешивании загружают 33,5 *кг* водн. спирта, содержащего 89 вес.% этанола, 16,5 *кг* моногидрата глюкозы (соответствующие 15 *кг* безводн. глюкозы в 85% сп.), 10 *кг* никелевого катализатора, нанесенного

на кизельгур, предварительно восстановленного. После вытеснения воздуха водородом давление доводят до 35 *ати* и при постоянном перемешивании нагревают смесь до 120°; при этой т-ре ведут процесс 2 часа. В результате 99,9% глюкозы переходит в сорбит. Останавливают перемешивание, декантируют 40 *кг* прозрачного р-ра сорбита, освобожденного от катализатора. Охлаждая до 20°, выкристаллизовывают из р-ра 10 *кг* сорбита, а 30 *кг* р-ра (содержащего 2 *кг* сорбита) вновь загружают в автоклав, добавляют 11 *кг* глюкозы и необходимое для возмещения потерь кол-во р-рителя и повторяют процесс гидрогенизации. Активность катализатора не снижается заметно даже после 50 последовательно проведенных операций. Г. Таращанский

72164 П. **Гидрирование моносахаридов** (Hydrogenation of mono-saccharides) [Atlas Powder Co.]. Австрал. пат. 164 640, 01.09.55

Получение нежелатинизирующей и некристаллизирующейся высоковязкой полиольной композиции смешением моносахаридов и гидроокиси щел. или щел.-зем. металла с водой для образования смеси, содержащей 40—70 вес.% моносахарида и 0,15—0,4 НО-эквивалентов гидроокиси на 1 *л* смеси, нагреванием последней до 40—80°, выдерживанием смеси при этой т-ре в течение времени, отвечающего соответствующей точке на приведенной в патенте диаграмме, доведением pH полученного р-ра до 7—5 и гидрированием его в мягких условиях. Я. Кантор

См. также: Питательная ценность лактозы 28233Бх. Методы определения крахмала в кукурузе 27024Бх

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

72165. **Регенерация примесей спирта из углекислоты, выделяющейся при брожении. Часть I.**, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1957, 15, № 10, 434—436 (японск.)

72166. **Исследование окислительного брожения.** Асаи, Гакудзюцу гэппо, Japan. Scient. Monthly, 1957, 10, № 3, 137—142 (японск.)

72167. **Переработка картофеля по непрерывной схеме тепловой обработки.** **Чацкий П. А.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 3, 23—24

Описаны мероприятия, осуществленные на Чемерском спирт. з-де, для повышения выхода спирта, снижения потерь и расхода электроэнергии. Г. Н.

72168. **Дробление зерна повышенной влажности на молотковой дробилке РДБ-3000. Сибирцев А. И.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 3, 30—31

72169. **Приготовление дрожжей на Майкопском спиртовом заводе. Любченков П. П.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 3, 32

Описана схема приготовления дрожжей без дополнительного солодового питания, внедренная на Майкопском спирт. з-де. Г. Н.

72170. **Опыт эксплуатации нового способа соединения расчлененных дрожжегенераторов. Мамуня А. У., Редько Д. И.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 3, 33—34

72171. **Приготовление дрожжей без дополнительного солодового питания. Самойленко Л. П.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 3, 31—32

Описан процесс приготовления дрожжей на отъеме сладкого затора. Хорошо осахаренный затор при 60—61° подают из осахаривателя 2-ой ступени в механизированную дрожжанку, хорошо размешивают и оставляют на 10—15 мин. для дополнительного осахаривания при 57—58°, подкисляют H_2SO_4 до 0,5—0,6° и при 50—52° выдерживают ⩾ 30—40 мин. Это обеспечивает более глубокий гидролиз белков. Затем сусло подкисляют и охлаждают. Способ внедрен на ряде з-дов кавказского спиртотреста. Г. Н.

72172. **Приготовление дрожжей на сладком заторе. Даниляк Н. И., Сапир З. И.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 3, 33

72173. **Работа Мироцкого завода по непрерывной схеме разваривания крахмалистого сырья. Заиченко В. К.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 3, 24—27

Применение непрерывной схемы обеспечило следующие технологич. показатели: конц-ия осахаренной массы 16,4°, видимый отброд зрелой бражки по плану 0,64°, фактически 0,36°, кислотность зрелой бражки 0,37°, содержание несброженного сахара 0,51 *г*/100 *мл*, расход солода 76,16% (к норме), выход спирта (включая надбавку) плановый 65,18 *дкл*, фактич. 65,52 *дкл*. Необходимо дальнейшее совершенствование непрерывных процессов произ-ва спирта. Г. Н.

72174. **К вопросу о непрерывной тепловой обработке крахмалистого сырья.**— Спирт. пром-сть, 1958, № 3, 1—5

72175. **Внедрение циклического метода брожения. Макарова С. П.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 3, 27—29

Описана схема циклич. метода брожения, позволившая ликвидировать дрожжевые отделения и повысить производительность бродильных отделений на 25%. Съем спирта с 1 *м*³ бродильной емкости достиг 2,5 *дкл* в сутки. Расход солода на питание дрожжей сокращен на 12—15%. В редакционном примечании отмечается, что циклич. метод приемлем для з-дов небольшой мощности, для крупных з-дов целесообразнее поточный метод. Г. Н.

72176. **О повышении кормовой ценности зернокартофельной барды. Беренштейн А. Ф., Редько Д. И., Чацкий П. А.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 3, 18—19

Показана целесообразность перехода на сбраживание конц. заторов. Г. Н.

72177. **Опыт автоматического регулирования температуры на брагоректификационном аппарате. Зеленко Г. С.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 3, 35—37

Температурный режим колонн в случае применения паронаполненных автоматич. регуляторов выдерживается значительно ровнее и облегчается обслуживание. Резюме автора

72178. **Усиление выварной части эпюрационной колонны ректификационного аппарата. Грязнов В. П., Калунянц К. А., Ржечицкая Г. В.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 3, 6—10

Усиление процесса эпюрации повышает производительность ректификационного аппарата на 9—10% при выработке ректификованного спирта 1-го сорта и на 5—6% при выработке спирта высшей очистки. Г. Н

72179. **Определение содержания метилового спирта в спиртоводочных изделиях. 2—3. Хаясибэ,** Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1956, 51, № 7, 48—46 (японск.)

Описан колориметрич. метод определения метанола с применением реактива Шиффа. Для стабилизации цвета к нему добавляют 80 *мл/л* 10 н. H_2SO_4. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 58977. Ким Су Ен

72180. **Производство пищевой углекислоты на заводах спиртовой промышленности. Алтунджи С. В.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 3, 15—17

Необходимо увеличить произ-во пищевой углекислоты. Целесообразно внедрение новейших малогабаритных вертикальных установок з-да «Компрессор»

марки 3-УВ, рассчитанных на производительность в одном агрегате 50—100 *кг/час.* Г. Н.

72181. Изучение пептидов, содержащихся в сакэ. II. Строение пептидов сакэ. I. Такахаси, Носэ (Takahashi Akira, Nose Tadashi), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, **35**, № 10, 404—406, 37 (японск.; рез. англ.)

При помощи колонки с дауэкс 50 из сакэ выделили ~ 70% содержащихся в нем пептидов, которые затем были разделены двухмерной хроматографией на бумаге. Пятна хроматограммы после вымывания гидролизовали и аминокислоты, составлявшие пептиды, идентифицировали при помощи хроматографии на бумаге. Установлено присутствие в сакэ 15 различных полипептидов, состоящих из следующих аминокислот: аспарагиновая, глутаминовая; аспарагиновая, глутаминовая, цистин; аспарагиновая, глутаминовая, глицин, серин, лизин; аспарагиновая, глутаминовая, глицин, серин, лизин, аланин; аспарагиновая, глутаминовая, глицин, серин, лизин, аланин, валин, лейцин. Все выделенные пептиды содержали аспарагиновую к-ту, по-видимому, ее связи с другими аминокислотами очень стойки по отношению к действию ферментов в процессе брожения. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 44809. Резюме авторов

72182. Изучение механизированного массового производства искусственного сакэ. Часть III. Глубинные плесневые культуры в ферментаторе Джара. Ида, Носэ, Йосида, Миясака. Часть IV. Глубинные плесневые культуры в ферментаторе на 100 литров. Ида, Носэ, Йосида, Миясака, Сато. Часть V. Влияние ферментативной активности глубинной плесневой культуры на pH среды. Ида, Носэ, Урабэ. Часть VI. Сравнение методов определения протеолитической активности глубинных плесневых культур. Ида, Миясака, Носэ, Нумано, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1956, **51**, № 4, 80—79, 79—77; № 5, 53—49; № 6, 82—77 (японск.)

Часть II см. РЖХим, 1958, 62537.

72183. Полифенолы в процессе производства сакэ брожением. Адати (Adachi Tamotsu), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1958, **36**, № 2, 50—54, 6 (японск.; рез. англ.)

В ацетоновых экстрактах койи и бражки сакэ, при помощи хроматографии на бумаге, найдены эпикатехингаллат, галлокатехингаллат и другие полифенолы. В койи кол-во полифенолов достигает максимума за первые 36—40 час. его приготовления. В бражке найдены флавоноиды, содержание которых повышается в ходе брожения, обнаружены также незначительные кол-ва галловой к-ты и катехинов. Из резюме автора

72184. Изучение химической активности микроорганизмов. III. Лимонная кислота из гура и мелассы. Хассан, Акрам, Чугтай (Studies in the chemical activities of micro-organisms. III. Citric acid from gur and molasses. Hassan Ghulam, Akram M., Chughtai I. D.), Pakistan J. Scient. Res., 1956, 8, № 1, 22—27 (англ.)

В лабор. условиях исследовано получение лимонной к-ты с помощью различных штаммов гриба *Aspergillus niger* из местного сырья — гура и мелассы при поверхностном методе брожения. Максим. выход лимонной к-ты (25,2%) получен при использовании мелассы с pH 3,5. Часть II см. РЖХимБх, 1958, 13041. Е. Журавлева

72185. Сравнение метода Пастера с методом глубинного брожения (приготовление уксуса из одного вина двумя методами). Буржуа (Du procédé Pasteur à la fermentation immergée (acétification d'un même vin). Bourgeois Charles), Inds. aliment. et agric., 1958, **75**, № 2, 123—125 (франц.)

Сравнение поверхностного метода (Пастера) с глубинным методом, когда образование уксусной к-ты при помощи *Acetobacter* идет в интенсивно аэрируемом вине, показало преимущества последнего. В этом случае выход уксуса выше (приближается к теоретич.), качество его лучше, процесс может быть полностью автоматизирован. Необходимо применять спец. расу *Acetobacter,* дающую повышенный выход уксуса лучшего качества. Г. Валуйко

72186. 25 лет пивоварения. Часть 1, 2, 3. Лауфер, Стюарт (Twenty five years of brewing. Part 1, 2, 3. Laufer Stephen, Stewart Earl D.), Amer. Brewer, 1958, **91**, № 3, 31, 33—35, 66—67; № 4, 40, 42, 45—48, 60; № 5, 47—51 (англ.)

Обзор технич. прогресса в пивоваренной пром-сти за 1933—1958 гг.

1. Ячмень и солод, добавочные материалы. Библ. 70 назв.

2. Хмель, дрожжи, микробиология пивоварения. Библ. 110 назв.

3. Пиво, различные исследования. Библ. 105 назв. А. Емельянов

72187. Перспективы развития технологии пивоварения в ближайшие 25 лет. Мейер (The next 25 years. Mayer Malvin J.), Amer. Brewer, 1958, **91**, № 3, 36, 68—69 (англ.)

72188. Эфирное масло хмеля и другие эфирные масла. Прис (Hop oil and other oils'. Preece I. A.), Brewers' Digest, 1958, **33**, № 3, 42—44, 46, 51-52 (англ.)

Обзорная статья по вопросам: химия эфирных масел и их физиологич. значение; состав масла хмеля и его значение для пивоваренного произ-ва. Библ. 7 назв. А. К.

72189. Производство чистых культур дрожжей на пивоваренных заводах. Шарага (Productia culturilor pure de laborator în fabricile de drojdie. Şaraga E.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 7, 22—25 (рум.)

Описаны лабор. методы выделения чистых культур дрожжей, приготовления сред для их выращивания, методы регенерации и микроскопич. контроля. А. Марш

72190. Дрожжи. Деврё (La levure. Devreux A.), Bull. Assoc. anciens étudiants brasserie Univ. Louvain, 1957, **53**, № 2, 85—96 (франц.)

Описан механизм действия дрожжей при произ-ве пива, с подробным рассмотрением процесса брожения. М. Белецкая

72191. Изменения в дрожжах и значение их для пивоварения. Масселейн, Ганг (Les variations dans la levure et leurs conséquences en brasserie. Masschelein Ch. A., Gaeng Fr. E.), Brass. et malter. Belg., 1957, **7**, № 9, 407—412 (франц.)

Рассмотрены наследственные и ненаследственные изменения дрожжей, а также вопрос об их стабильности в условиях пивоварения. Библ. 15 назв. Ю. Мальков

72192. Исследование качества воды для пивоваренных заводов. Питиш, Пэтрэшчой (Cercetări cu privire la calitatea apei de alimentare a fabricilor de bere. Pitiş I., Pătrăşcioiu R.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 7, 1—5 (рум.)

72193. Предупреждение образования диацетила в пиве. Бергер, Гленистер, Беккер (Formation and prevention of diacetyl in beer. Burger Martin, Glenister Paul R., Becker Kurt), Brewers' Digest, 1958, **33**, № 3, 48—51 (англ.)

Диацетил (I), обнаруживаемый в пиве органолептически в кол-ве ~ 0,35 ч. на 1 млн. ч. пива, образуется в последнем не только под действием педиококков, но и в результате хранения пива в присут-

ствии воздуха в течение длительного периода на некоторых стадиях технологич. процесса (напр., в пиве после 7—8 дней брожения органолептически был обнаружен I через 2 недели, если сразу по окончании брожения пиво фильтровали и направляли на хранение). Пиво с привкусом I можно исправить, подвергая его снова брожению. Для этого 2 объема свежего сусла смешивают с 1 объемом пива, добавляют задаточные дрожжи в кол-ве ~ 286 *г* на 100 *л* (соответственно 3,5 млн. дрожжевых клеток на 1 млн.) и начинают сбраживание при 12,5—13,7°. Добавление восстанавливающих в-в (напр., $K_3S_2O_5$ или аскорбиновой к-ты) менее эффективно. В пиве с низким значением I. Т. Т. (при розливе) I исчезает при хранении. Для предупреждения порчи пива вследствие образования I в кол-ве > 0,2 ч. на 1 млн. ч., кроме обычных санитарно-гигиенич. мероприятий, рекомендовано избегать контакта с воздухом, по возможности сокращать длительность фильтрации, добавлять восстанавливающие в-ва непосредственно после брожения и насыщать газом пиво после каждого перемещения. Рекомендуется также пользоваться дрожжами, надежным средством для удаления I из пива, не опасаясь появления привкуса «дрожжевого автолиза», который не успевает развиться за это короткое время.

А. Емельянов

72194. **Теплофизические свойства пива.** Чернеева Л., Холодильн. техника, 1958, № 2, 46—50 (рез. англ.)

Описана методика и приведены результаты определения теплоемкости, теплопроводности, уд. веса и вязкости Жигулевского и Московского пива по стадиям произ-ва (сусло — при 4—60°, пиво — в третий и последний день брожения, пиво из лагерного подвала при 1—2 и 6° и готовое пиво — после розлива).

А. Емельянов

72195. **Определение содержания кислорода в пиве методом адсорбционной газовой хроматографии.** Бетьюн, Ригби (Determination of the oxygen content of air in beer by gas-solid chromatography. Bethune J. L., Rigby F. L.), J. Inst. Brew., 1958, 64, № 2, 170—175 (англ.)

Метод адсорбционной газовой хроматографии с применением мол. сита и He в качестве газа-носителя (см. РЖХим, 1958, 10954) применен к анализу газовой смеси в бутылках с пивом. CO_2 предварительно удаляют адсорбцией щелочью. Приведено описание и схема аппарата, в котором производится поглощение CO_2 щелочью и собирание газовой смеси N_2 и O_2 над ртутью.

А. Емельянов

72196. **Различные показатели, определяющие коллоидную стойкость пива. Принцип нефелометра, применяемый к определению помутнений.** Ле-Корвезье (La stabilité colloïdale des bières: divers indices, bases de contrôle. Principe d'un néphélémètre adapté à ces mesures. Le Corvaisier H.), Brasserie, 1958, 13, № 137, 36—40 (франц.)

Из существующих методов испытания пива на помутнение наиболее надежным является проба Эсбаха (р-р пикриновой и уксусной к-т вносят в разб. пиво и определяют прозрачность пива после 6-час. выдержки при 20°). Обсуждаются возможности применения различных оптич. приборов (поземетра «Горвекс», нефелометра Цейсса и др.) для проведения этих определений.

А. Емельянов

72197. **Изучение небиологической мути пива. III. Выделение полифенолов и феноксикислот солодовой шелухи.** Гаррис, Риккетс (Studies on non-biological hazes of beers. III. Isolation of polyphenols and phenolic acids of malt husk. Harris G., Ricketts R. W.), J. Inst. Brew., 1958, 64, № 1, 22—32 (англ.)

Полифенолы солода экстрагировали из препаратов сырой шелухи (содержащей перикарпий) и фракционировали осаждением ацетатом свинца с последующим хроматографированием на целлюлозе, после чего некоторые компоненты получили в хроматографически гомог. форме. Из них основными оказались: 1) лейкоантоцианы, дающие при нагревании с минер. к-той дельфинидин и цианидин и 2) *d* (+)-катехин. Обращено внимание на различие природы лейкоантоцианов хмеля и солода. Кроме этих выделены другие фенольные соединения, включая ванилиновую, феруловую и *n*-кумаровую к-ты, а также ряд неидентифицированных в-в; они встречаются также вместе с галловой к-той среди продуктов щел. разложения таннинов. Результаты обсуждены в связи с помутнением пива. Сообщение II РЖХим, 1957, 36262.

Резюме авторов

72198. **Кишиневский винзавод № 2.** Митрофанов А. Н. (Заводул де вин № 2 дин Кишинэу. Митрофанов А. Н.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1958, № 2, 10—12 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1958, № 2, 9—12 (русск.)

Описание кишеневского з-да № 2 производительностью 600 тыс. *дкл* вин и коньяков 49 наименований.

Г. Н.

72199. **Высокое содержание экстракта в Мозельском Рислинге урожая 1957 г.** Кильхёфер (Der hohe Extraktgehalt der 1957 er Rieslingweine des Moselweinbaugebietes. Kielhöfer E.), Weinberg und Keller, 1958, 5, № 5, 233—239 (нем.)

Наблюдается особенно высокое содержание не содержащего сахара экстракта в вине из Мозельского Рислинга урожая 1957 г. (38—46 *г/л*). Только незначительную часть экстракта составляют глицерин и минер. в-ва, значительная часть экстрактивных в-в аналитически не определяется. Причина высокого содержания экстрактивных в-в не ясна, но считают, что это в какой-то мере влияет на гигиенич. ценность напитка.

Е. Датунашвили

72200. **Об ацетальдегиде в вине.** Пауль (Über den Acetaldehyd im Wein. Paul Franz), Mitt. Klosterneuburg, 1958, A8, № 3, 123—134

Описаны различные соки (плодовые и виноградный) с точки зрения образования в них ацетальдегида во время брожения. Существенное влияние на накопление в бродящем субстрате ацетальдегида оказывает сульфитация. Большая часть возникающего ацетальдегида соединяется с SO_2 и только сравнительно малая часть подвергается дальнейшим превращениям в спирт и другие продукты. Содержание ацетальдегида, повидимому, в большой степени зависит от присутствия SO_2.

Е. Датунашвили

72201. **Физические и физико-химические измерения и их значение в виноделии.** Ференци (Fizikai és fiziko-kémiai mérőmódszerek, s azok jelentősége a borászatban. Ferenczi Sándor), Élelm. ipar, 1957, 11, № 3—4, 109—117 (венг.)

Значение pH вин определяет их органолептич. кислотность. Так, венгерские вина с pH 2,7—3 сильно кислые, с pH 3—3,25 кислые, 3,25—3,45 — гармоничные, средней кислотности, 3,45—3,65 — слабокислые, 3,65—3,9 очень слабокислые, 3,9—4,14 безвкусные. rH виноградного сусла (до брожения) ~21—24, во время брожения ~13—14, через несколько недель брожения ~ 17—20, для годичных вин ~ 16—18,5.

Г. Юдкович

72202. **Существует ли лимонно-яблочное брожение в вине?** Карль, Ламазу-Бетбедер, Пек (Existe — t — il une fermentation citramalique dans le vin? Carles Jules, Lamazou-Betbeder

Marie, Pech Renee), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 14, 2160—2162 (франц.)

Методом хроматографии на бумаге обнаружено в винах и сусле свыше 20 органич. к-т, в том числе (кроме общеизвестных): миндальная, хинная, гликолевая, глицериновая, фумаровая, аконитовая глутаминовая, лимонно-яблочная. Лимонно-яблочная к-та (I) получается в результате лимонно-яблочного брожения (аналогичного яблочно-молочному брожению) простым декарбоксилированием лимонной к-ты. При разложении I дает пировиноградную и уксусную к-ты. При хроматографировании пятно I в щел. среде совпадает с пятном янтарной к-ты, а в кислой — располагается между пятнами янтарной и яблочной к-т,

Г. Валуйко

72203. **Идентификация винных дрожжей, применяемых в Японии. II. Японские винные дрожжи. Гото, Йокосука** (Gotô Shôji, Yokotsuka Isami), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 1, 1—4, 1 (японск.; рез. англ.)

Из 51 вида винных дрожжей, выделенных с помощью свежего стерилизованного виноградного сока, идентифицированы *Saccharomyces cerevisiae* Hansen — 25 видов, *S. cerevisiae* var. *ellipsoideus* (Hansen) Dekker — 17 видов. *S. chevalieri* Guilliermond — 3 вида, *S. heterogenicus* Osterwalder — 2 вида, *S. steineri* Lodder, van-Rij — 4 вида. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 6178.

Н. Эвергетов

72204. **Исследование различных рас дрожжей с целью их использования в производстве болгарского шампанского. Радучев, Печев, Стефанова** (Проучване върху различни раси дрожди, с оглед използуването им при производството на българско шампанско вино. Радучев Ст., Печев К., Стефанова М.), Лозарство и винарство, 1957, 6, № 6, 30—33 (болг.)

При лабор. и производственном испытаниях различных рас дрожжей для произ-ва болгарского шампанского установлено, что, кроме обычно применяемой французской расы Эпернэ, хорошие результаты дает советская раса дрожжей «Московская». Г. Валуйко

72205. **О возможностях улучшения качества болгарского шампанского. Цаков** (Възможности за подобряване качеството на българското шампанско вино. Цаков Димитър), Лозарство и винарство, 1957, 6, № 6, 22—26 (болг.)

К вину перед шампанизацией добавляли по 15 *мл/л* автолизата дрожжей, полученного по методу Фролова — Багреева (Виноделие и виноградарство, 1947, № 6). Не было заметных различий между опытным и контрольным вариантами по динамике расхода сахара. Вариант с автолизатом содержал повышенное кол-во общего и белкового N и эфиров и имел высокую активность инвертазы и большую вязкость. Готовое шампанское опытных вариантов получило лучшую оценку, чем контрольное. И. Скурихин

72206. **Длительная выдержка белых столовых вин на дрожжах (в порядке обсуждения). Манчев** (Продължително отлежаване на белите трапезни вина върху дрождената утайка (кал.) (В порядък на обсъждане). Манчев Стамат Хр.), Лозарство и винарство, 1957, 6, № 6, 26—29 (болг.)

При выдержке белого столового вина на дрожжах 4,5, 8,5 и 12 месяцев наблюдали увеличение кол-ва общего и аминного N и эфиров. Образцы, выдержившиеся длительное время с дрожжами, имели наивысшую органолептич. оценку. Микроскопирование осадка показало, что после 4,5 месяцев выдержки вино содержало 0,1% живых дрожжевых клеток, после 8,5 месяцев 0,01% и после 12 месяцев 0,0003%.

И. Скурихин

72207. **Исследования по применению ионообменников в бродильной промышленности. III. Ионообменная обработка виноградного сусла в виноделии (I). Кагами** (Kagami Motoo), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, 33, № 6, 263—266 (японск.; рез. англ.)

Для изучения действия катионо- и анионообменников (в отдельности или в комбинации) на качество получаемого вина 2 *л* виноградного сусла пропускали через 1—3 колонки, заполненные 100 *мл* ионита, добавляя ~ 30% (по объему) необработанного сусла, сбраживали и определяли состав сусла до и после его обработки, после добавления необработанного сусла и после получения готового вина. Приведены данные, характеризующие изменения содержания общих и летучих к-т, спирта, общих и летучих эфиров, альдегидов, сивушного масла, редуцирующих сахаров и глицерина при обработке сусла. Вино из обработанного сусла осветляется быстрее и отличается несколько меньшим содержанием сивушного масла и глицерина и заметно меньшим содержанием к-т. При обработке сусла комбинированными ионообменниками удлиняется процесс брожения, но вкусовые качества получаемого при этом вина выше, чем при обработке сусла только анионитом. Часть II см. РЖХим, 1958, 65792. Г. Ошмян

72208. **Стабилизация полусладких вин. Простосердов Н. Н.** (Стабилизаря винурилор самидулчь. Простосердов Н. Н.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1958, № 2, 45—47 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1958, № 2, 44—45 (русск.)

Обзор развития методов стабилизации. Г. Н.

72209. **Предотвращение выпадения винного камня с помощью метавинной кислоты. Бенвеньен, Аммель** (La prévention de la gravelle au moyen d'acide métatartrique. Benvegnin L., Hammel G.), Rev. romande agric., vitic. et arboric., 1958, 14, № 3, 23—26 (франц.)

Опытами установлено, что при т-ре 0—2° уже через 10 дней в вине выпадает осадок винного камня, а при 10—12° — через 6 недель. Добавление метавинной к-ты (Cologel 57) в кол-ве 10 *г/гл* препятствует выпадению винного камня в течение 10 месяцев и не изменяет органолептич. качеств вина. Дана схема установки для введения р-ра метавинной к-ты в вино, работающей по принципу применяемого у нас аппарата Шлейгера для оклейки вина. Г. Валуйко

72210. **Снижение кислотности вин с помощью карбоната кальция и предотвращение выпадения винного камня. Приллингер** (Beobachtungen bei der Entsäuerung mit Kalziumkarbonat und Verhinderung von Weinsteinausscheidungen. Prillinger Franz), Mitt. Klosterneuburg, 1958, A8, № 3, 134—142 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Естественное биологич. понижение кислотности имеет ряд недостатков вследствие того, что винодел не полностью может управлять этим процессом. Поэтому рекомендуется применение $CaCO_3$, что благоприятно влияет на вкус вина. Весьма полезно при этом прибавление метавинной к-ты. Обработка K_2CO_3 не рекомендуется. Е. Датунашвили

72211. **Обогреватель для вина. Кучеренко Ф. Т.** (Ун ынкэлзитор пентру вин. Кучеренко Ф. Т.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1958, № 2, 63—64 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1958, № 2, 63 (русск.)

Описан обогреватель простой конструкции, состоящий из деревянного сосуда из дубовой клепки, в который помещен медный луженый змеевик (диам. 45 *мм*), спирали его расположены на дне сосуда. Змеевик заканчивается трубкой диам. 5 *мм*, через ко-

торую выходит конденсированный пар. В сосуд самотеком поступает вино через трубку с приплющенным концом, веерообразно растекаясь по дну сосуда под змеевиком, нагревается до 16—18° и выкачивается из сосуда. Производительность 300 *дкл* в час. Г. Н.

72212. **Алюминиевые резервуары для хранения вина. Конлехнер, Приллингер, Хаусхофер** (Über das Verhalten von Aluminiumbehältern bei der Lagerung von Wein. Konlechner H., Prillinger F., Haushofer H.), Mitt. Klosterneuburg, 1958, A8, № 3, 120—123 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Небольшие танки из алюминия подвергали испытанию в течение 4—5 месяцев для выяснения их пригодности для хранения вина. Установлено, что вино обогащается алюминием, причем содержание его увеличивается при повышении кислотности. Е. Датунашвили

72213. **Унификация методов анализа вин. Методы, принятые на международной конвенции в Париже 13 октября 1954 г. Кортес-Наварро** (Unificación de los métodos de análisis de vinos. Técnica de los métodos aprobados en el Convenio internacional de Paris de 13 de octubre de 1954. Cortes Navarro Vicente), Semana vitivinic., 1957, **12**, № 546, 4—5 (исп.)

Для определения янтарной к-ты от пробы вина отгоняют половину ее объема для удаления спирта, окисляют экстрактивные в-ва при помощи смеси H_2SO_4 и $KMnO_4$, отгоняют с водяным паром летучие в-ва, извлекают эфиром янтарную к-ту и определяют ее аргентометрич. методом. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 62568. Г. Н.

72214. **Способ определения соотношения количеств яблочной и молочной кислот в винах. Таннер, Ренчлер** (Ein für die Betriebspraxis geeignetes Verfahren zur Bestimmung des Apfelsäure — Milchäure — Verhältnisses von Weinen. Tanner H., Rentschler H.), Mitt. Klosterneuburg, 1958, A8, № 3, 113—120 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Проведение биологич. понижения кислотности является одним из средств достижения гармоничной кислотности вин. В восточных районах Швейцарии кислотность вин достигает иногда 17 *г/л*. В связи с этим важно уметь установить соотношение яблочной и молочной к-т. Разработан способ хроматографирования к-т на бумаге (ватман № 4). В качестве р-рителей служит смесь: 1. 50 *мл* муравьиной к-ты (98—100%-ной), 150 *мл* уксусной к-ты (100%-ной), 200 *мл* воды. 2. 250 *мл* *н*-бутанола, 250 *мл* изобутанола, 250 *мл* *трет*-амилового спирта. 1-ю и 2-ю смеси берут в соотношении 1:2. Проявляются хроматограммы водн. р-ром бромфенолового синего. Е. Датунашвили

72215. **Экспресс-метод определения железа в белых винах. Липис Б. В., Тихонова Н. П.** (Метода рапидэ де детерминаре а ферулуй ын винурь албе. Липис Б. В., Тихонова Н. П.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1958, № 2, 47—49 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1958, № 2, 46—47 (русск.)

Модифицирован роданидный метод определения содержания Fe (не требующий озоления пробы). 10 *мл* фильтрованного вина подкисляют 1 *мл* разб. HNO_3 (1:1), добавляют 3 капли 30% H_2O_2, 20 *мл* 5%-ного р-ра роданата K, доводят водой до 50 *мл* и колориметрируют немедленно на электрофотоколориметре ФЭК-М. Определение можно вести на колориметре любой системы или пользоваться серией эталонов с разным содержанием Fe (р-р железо-аммонийных квасцов). Модифицированный метод дает результаты, близкие к получаемым сульфосалициловым и йодометрич. методами. Г. Н.

72216. **Определение изопропанола и *втор*-бутанола в сброженных жидкостях. Женвуа, Лафон** (Dosage de l'isopropanol et du butanol secondaire dans les liquides fermentés. Genevois Louis, Lafon Madeleine), Chim. analyt., 1958, 40, № 5, 156—158 (франц.)

Из анализируемых 50 *мл* вина отгоняют 20 *мл*, которые вводят в колбу, содержащую 250 *мл* р-ра, содержащего 100 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 1 *л* 6—7 н. H_2SO_4. Смесь выдерживают в закрытом состоянии 2 часа, восстанавливают избыток $K_2Cr_2O_7$ солью Мора, отгоняют 75 *мл*, добавляют к отгону 5 *мл* 10—12 н. H_2SO_4 и 10 *мл* 2 н. р-ра K_2MnO_4, выдерживают 45 мин. (окисление следов ацетальдегида), отгоняют 40 *мл*, отгон нейтрализуют 5 н. Na_2CO_3 и отгоняют 10 *мл*. Для определения общего содержания кетонов (продуктов окисления вторичных спиртов) отбирают 5 *мл* последнего отгона, добавляют 5 *мл* 5 н. р-ра NaOH, 20 *мл* 0,01 н. р-ра J, выдерживают 20 мин. подкисляют 5 *мл* 6—7 н. H_2SO_4 и определяют излишек J. На 1 ммоль кетонов расходуется 6 ммолей J. Вводится поправка на холостое определение. Содержание ацетона в последнем отгоне определяют нагреванием при 50° в течение 1 часа смеси из 0,5 *мл* отгона, 1,5 *мл* воды, 2 *мл* 11,3 н. р-ра K_2CO_3 и 1 *мл* р-ра 10 *мл* салицилового альдегида в 142 *мл* 95%-ного этанола. Колориметрируют при 546 *мμ* с применением типовых р-ров ацетона. Кетоны, получаемые из изопропанола и *втор*-бутанола, идентифицируют методом хроматографии на бумаге хлороформенного р-ра динитрофенилгидразонов обоих кетонов с применением в качестве подвижной фазы гептана или гексана. Каждый гидразон элюируют из хроматограммы спиртом и идентифицируют по его УФ-спектру. Точность определения обоих спиртов $\sim$ 10%. Содержание изопропанола в исследованных 6 образцах вина колебалось в пределах от 20,3 до 32 *мг/л*, а *втор*-бутанола — в пределах от 7 до 15 *мг/л*. В синтетич. средах обнаружено меньше вторичных спиртов, чем в винах и аналогичных натуральных средах. Г. Ошмян

72217. **Влияние дрожжевого остатка на качество коньячного спирта. Нушев** (Влияние на утайките (дрождевия остатък) върху качеството на конячния дестилат. Нушев Илия), Лозарство и винарство, 1957, 6, № 6, 34—37 (болг.)

Для изучения влияния дрожжевого остатка на качество коньячного спирта проводили перегонки виноматериала из сорта Димят на одногоночных аппаратах с различным кол-вом дрожжей (Д) (от 0,6 до 7,8%). Наилучшие результаты с органолептич. точки зрения дали виноматериалы, перегнанные без Д, не плохие — при $\leqslant$ 0,6% Д. Коньячные виноматериалы, содержащие большее кол-во Д, давали спирт с горьким вкусом. С увеличением кол-ва Д резко увеличивалось кол-во фурфурола (в 6—8 раз) и в меньшей степени — эфиров. Содержание высших спиртов и альдегидов практически не изменялось, что противоречит данным Мджояна (Сб. «Биохимия виноделия», 1957, вып. 5). И. Скурихин

72218. **О соке ревеня и безалкогольных напитках из него. Бенк** (Über Rhabarbersaft und daraus hergestellte alkoholfreie Getränke. Benk E.), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1958, **43**, № 9, 177—178 (нем.)

Приведены показатели хим. состава сока ревеня и практич. указания по приготовлению безалкогольных напитков из него. Г. Ошмян

72219. **Безалкогольные напитки из персиков. Бенк** (Alkoholfreie Getränke aus Pfirsichen. Benk E.), Flüssiges Obst, 1958, **25**, № 5, 26—27 (нем.)

Приведены хим. показатели состава персиков (П), действующие в ФРГ рецептуры безалкогольных напитков из П и рекомендации по методам анализа П и определения содержания П в готовых напитках. Г. Ошмян

72220. О производстве плодо-ягодных безалкогольных напитков. Бенк (Über Beobachtungen und Erfahrungen bei Fruchtsaftgetränken. Benk E.), Naturbrunnen, 1958, 8, № 1, 4—5 (нем.)

Указывается на повышение качества и расширение ассортимента и кол-ва безалкогольных газированных напитков, изготовляемых в ФРГ из натуральных плодо-ягодных соков, преимущественно цитрусовых. Т. Сабурова

72221. Безалкогольные напитки из яблочного сока. Бенк (Über Fruchtsaftgetränke aus Apfelsaft. Benk E.), Naturbrunnen, 1958, 8, № 2, 33—34 (нем.)

Обсуждается возможность произ-ва яблочных газированных безалкогольных напитков, представляющих собой разб. водой, подслащенный, насыщ. CO_2 яблочный сок. Примерная рецептура: яблочного сока 30%, сахара 7%, воды 63%. Т. Сабурова

72222. Наши новейшие сладкие спиртные напитки. Сапунджиев (Нашите най-нови подсладени спиртни напитки. Сапуджиев Тодор А.), Лозарство и винарство, 1957, 6, № 6, 37—40 (болг.)

Описана технология приготовления трех сладких спиртных напитков. Лечебный коньяк «Пирин» крепостью 40° получают купажем спирта-ректификата, сахара (5%), карамели (0,1%) и спирт. настойки пиринского чая. После купажа необходим отдых для выпадения осадка экстрактивных в-в и для улучшения букета и вкуса. Ликер «Мокко» содержит (в %): спирта 40, сахара 40 и настойки кофе 15,5. Последнюю получают завариванием измельченного кофе с последующей водно-спиртовой экстракцией. Верхний слой идет на ликер «Мокко», а нижний («кофейная масса») в купаж напитка «Кофе-Коктейль», который содержит (в %): спирта 18, сахара 35, кофейной массы 15,5 и 3 яйца на 1 *л*. Как в ликер, так и в коктейль добавляют конц. ванильную эссенцию. И. Скурихин

72223. Очистка стеклянных винопроводов. Руднев Н. М. (Курэциря кондуктелор де вин. Руднев Н. М.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1958, № 2, 63 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1958, № 2, 62 (русск.)

Для очистки стеклянных винопроводов сливают вино, промывают трубы водой, заполняют их 0,5%-ным водн. р-ром $KMnO_4$ и выдерживают $\geqslant$ 30—40 мин. Затем р-р сливают для отстоя и повторной промывки труб, а обработанную линию заполняют 5%-ной HCl и выдерживают $\geqslant$ 4 час. (до растворения осадка). После удаления HCl линию промывают чистой водой (45—50°). Способ внедрен на Киевском з-де шампанских вин. Г. Н.

72224 П. Метод получения внутриклеточного вещества дрожжей. Оли (Verfahren zur Gewinnung des Zellinhalts der Hefe. Ohly Götz). Пат. ФРГ 960982, 4.04.57

Для получения клеточного в-ва дрожжей, не содержащего примесей, применяют в качестве плазмолизирующего средства Na-глутамат. Плазмолизат обогащен важнейшими аминокислотами и полученный из него дрожжевой экстракт обладает интенсивным запахом, напоминающим запах мяса. Пример. 100 *кг* прессованных дрожжей измельчают, тщательно смешивают с 2—6 *кг* мононатриевой соли глутаминовой к-ты и смесь подвергают плазмолизу при 33° в течение 48 час., плазмолизат фильтруют или направляют на дальнейшую переработку или консервируют. Плазмолизат имеет приятный вкус и запах. М. Старосельская

72225 П. Способ очистки солодовых напитков, например пива. Ходе (Sätt att rena maltdrycker, såsom öl eller liknande. Hode T. V.) [AB Separator]. Шведск. пат. 153257, 31.01.56

Солодовый напиток сначала центрифугируют (при 5°), затем охлаждают до —2° (чтобы вызвать выпадение белковых и других в-в) и фильтруют при этой же т-ре. Л. Кондратьева

См. также: Произ-во саке 28285Бх. Соложение ячменя 27618Бх, 28284Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

72226. Научно-технические вопросы развития пищевой промышленности КНДР. Гим Рян Ха, Хвахак хвахак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1958, 2, № 2, 112—118 (кор.)

72227. Экономические явления в области технического прогресса пищевой промышленности. Лавтух С. И., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 17, 95—102

72228. Развитие механизации и автоматизации и некоторые вопросы экономики труда в пищевой промышленности. Заксе (Fortschreitende Mechanisierung und Automatisierung und einige arbeitsökonomische Probleme in der Lebensmittelindustrie. Sachse Ekkehard), Lebensmittel-Ind., 1958, 5, № 4, 159—170 (нем.)

Рассмотрены вопросы: значение механизации (М) и автоматизации (А) для народного хозяйства ГДР, в частности для пищевой пром-сти; М и А рабочего процесса как ступени технич. развития; М мелких предприятий, частичная М, рост производительности труда в произ-ве сигарет вследствие его М, организация поточного произ-ва, переход к полной М и А рабочего процесса (пример консервного произ-ва), развитие М и А и некоторые вопросы оплаты труда. А. Емельянов

72229. О стабильности *l*-дегидроаскорбиновой кислоты в водных растворах. Богданский Богданская (Stabilność wodnych roztworów kwasu L-denydroaskorbinowego. Bogdański K. A., Bogdańska H.), Roczn. nauk rolniczych, 1957, A75, № 3, 367—411 (польск.; рез. русск., англ.)

Изучена термостабильность водн. р-ров дегидроаскорбиновой к-ты (I) при конц-иях 4,5 и 9,3 *мг*% при 0, 15, 30, 50, 70, 75, 80, 90 и 100°. Наиболее стойки р-ры I при 0° — даже при pH 5,9 содержание I после 6 суток превышало 40% исходного кол-ва, а после 12 суток — 20%. С повышением т-ры стабильность I падает, а с понижением pH повышается. Не обнаружено стабилизирующего влияния добавления молока и плодовых и овощных соков. Из резюме автора

72230. Микроэлементы в пищевых продуктах. Часть 1. Свинец. Полхил. Часть 2. Фтор. Фрид (Trace elements in food. — 1. Lead. Polhill R. D. A. 2. Fluorine. Fryd C. F. M.), Food Manufacture, 1956, 31, № 5, 182—184; № 6, 236—238 (англ.)

72231. Порча пищевых продуктов, бактерии в пище и пищевые отравления. Меррелл (Food-spoilage, bacteria in foods and food poisoning. Murrel W. G.), Refrig. Cold Storage and Air Condit., 1956, 27, № 1, 30, 32 (англ.)

Обзорная статья.

72232. Применение метода Рейнша. Лесса-Бастус (Recentes aplicaçõen do ensaio de Reinsch. Lessa Bastos Milton), Rev. brasil. quím., 1957, 43, № 259, 52, 56, 58—59 (порт.; рез. англ.)

Обзор литературы по вопросу применения метода Рейнша (Journal f. Prakt. Chem., 1841, 24, 224) для микрохим. и спектрографич. определения вредных металлов в пищевых продуктах. Библ. 16 назв. Г. Н.

72233. **Консервы для детей. Бонашевский** (Konserwy dla dzieci. Bonaszewski Henryk), Przem. spożywczy, 1958, 12, № 4, 126—129 (польск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Рассмотрен ассортимент консервов для детей, экспонированных на конференции в Одессе в 1957 г., а также изготовленных в Польше в конце 1957 г. и предназначенных для детей в возрасте от 3 месяцев до 1 года и от 1 до 4 лет. Из резюме автора

72234. **К вопросу об окислении масла при обжаривании овощей и рыбы. Мальский А. Н.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 6, 16—18

Установлено, что в окислении масла при обжаривании основную роль играет O_2 воздуха. Способствуют окислению и ускоряют абсорбцию воздуха высокая т-ра масла, образование пара из влаги продукта, образование пены и ее движение. Влияют также присутствие катализаторов окисления и антиокислителей. Необходимо, чтобы масло и его пена не соприкасались с атмосферным воздухом. Уменьшению окисления масла способствуют также уменьшение поверхности масла в печи, добавление термостойких антиокислителей и удаление катализаторов окисления. Из резюме автора

72235. **Стерилизация облучением. Новый метод консервирования пищевых продуктов. Миэттинен** (Säteilysterilointi. Uusi, kokeilun alainen elintarvikkeiden säilöntämenetelmä. Miettinen Jorma K.), Karjatalous, 1958, 34, № 3, 75—77 (финск.)

72236. **Консервирование при помощи антибиотиков. Брошан** (Conservation par antibiotiques. Brochant Michel), Rev. techn. ind. aliment., 1957, 4, № 40, 40—41, 43, 45 (франц.)

Обсуждается вопрос о возможности консервирования пищевых продуктов или же смягчения условий стерилизации при помощи антибиотиков (А). Применяемые в медицине А для этой цели непригодны. Больше всего подходит субтилин, легко разрушаемый в желудочно-кишечном тракте. Однако он не ингибирует устойчивых спор и может употребляться весьма ограниченно. В целом проблема консервирования пищевых продуктов при помощи А не разрешена. О. Магидсон

72237. **Низин. Нери** (La Nisina. Neri Antonio), Latte, 1957, 31, № 5, 341—345 (итал.)

Обзор литературы о низине, продукте обмена в-в у некоторых штаммов *Streptococcus lactis*. Рассмотрены природа низина, его антибиотич. действие, фармакологич. данные, способы определения и применение в сыроварении. Библ. 74 назв. Л. М.

72238. **О возможности и допустимости применения низина в качестве добавки в пищевые продукты. Холи** (The permissibility and acceptability of nisin as a food additive. Hawley H. B.), Milchwissenschaft, 1958, 13, № 6, 253—257 (англ.)

Обзор. Библ. 52 назв. А. П.

72239. **Консервирование пищевых продуктов химическими препаратами. Рейт, Моссел** (Het verduurzamen door toevoeging van chemische verbindingen. Reith J. F., Mossel D. A. A.), Conserva, 1957, 5, № 12, 353—358 (гол.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 6333. К. Г.

72240. **Быстрое определение влажности зерна. Гильбо** (Le dosage rapide de l'eau dans les grains de céréales. Guilbot A.), Bull. Ecole franç. meunerie, 1957, № 161, 213—220 (франц.)

Дано описание и характеристика применяемых во Франции приборов для определения влажности зерна. Ю. Малькова

72241. **Быстрое определение влажности при помощи аппарата Брабендера. Трогниц** (Determinazione dell'umidità con l'apparecchio rapido Brabender. Trognitz Karl), Selez. tecn. molit., 1958, 9, № 3, 83—85, 88—90 (итал.)

Описаны два варианта метода определения влажности зерна и продуктов его переработки при помощи полуавтоматич. аппарата Брабендера. 10 навесок (измельченного зерна или муки) по 10 *г* сушат в течение часа при 130° или, при ускоренном определении, в течение 20 мин. при 155°. Оба варианта дают результаты, совпадающие с результатами, получаемыми стандартным методом путем высушивания при 105°. Точность определений $\leqslant \pm 0{,}1\%$. Г. Новоселова

72242. **О приборах для определения влажности зерна и зерновых продуктов. Женни** (Quelques considérations techniques sur les instruments servant à la mesure de l'humidité des céréales et d'autres substances similaires. Jenny Jean), Publ. Stat. féder. essais agric., Lausanne, 1957, № 531—538, 827—836 (франц.; рез. англ., нем., итал.)

Описание и характеристика приборов для определения влажности зерна сушкой с применением ИК-лучей, а также по электропроводности и диэлектрич. постоянной. Ю. Малькова

72243. **Скорость проникновения влаги в различные точки поперечного сечения эндосперма увлажненного пшеничного зерна. Кемпбелл, Джонс** (Das Eindringen von Feuchtigkeit nach verschiedenen Stellen des Endosperms von genetzen Manitoba—Körnern. Campbell J. D., Jones C. R.), Mühle, 1957, 94, № 48, 628—629 (нем.)

См. РЖХимБх, 1958, 20090.

72244. **Мукомольная промышленность и атомная энергия. Дешрейдер** (La meunerie et l'énergie atomique. Deschreider A. R.), Bull. Ecole meunerie belge, 1958, 20, № 2, 16—30 (франц.)

Обзорная статья по вопросам: действие ионизирующих излучений на воду, аминокислоты, белковые в-ва, ферменты, углеводы, липиды, а также на зерно и продукты его переработки. Библ. 21 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 55541. А. Е.

72245. **К вопросу определения удельной растяжимости, количества и качества сырой клейковины. Баум А., Синев И.**, Мукомольно-элеват пром-сть, 1958, № 5, 18—20

Определение уд. растяжимости (УР) клейковины (К) производят, подвешивая шарик (2,5 *г*) отмытой К к крышке измерительного цилиндра и растягивая его в теплой воде с помощью 5-*г* гирьки. Результат выражают делением длины в *см*, на которую растянулась К, на время ее растяжения в мин. Нормальной считают К с УР 0,4—1 *см/мин*, крепкой — при УР $< 0{,}4$ *см/мин*, слабой — при УР > 1 *см/мин*. Определение УР требует 50—70 мин. Для его ускорения исследовано влияние на УР увеличения веса грузика (до 50 *г*) и 20-мин. отлежки теста. Найдено, что УР К подчиняется одним и тем же закономерностям, независимо от отлежки теста. При увеличении грузика ускоряется растяжение К и уменьшается длина ее растяжения к моменту разрыва. При применении ускоренного метода определения УР К с грузиком 50 *г* следует считать нормальной К с УР 3—7,5 *см/мин*, крепкой с УР < 3 *см/мин* и слабой с УР $> 7{,}5$ *см/мин*. Время определения сокращается до 3—5 мин. А. Емельянов

72246. **Использование и определение инозитгексафосфатов кальция и магния, добавленных к продуктам переработки зерна. Лоренцола** (Sur l'emploi et sur la détermination de l'inositobexaphosphate de calcium et de magnésium ajouté à des aliments dérivés des céréales. Lorenzola Franco), Rev. ferment. et inds aliment., 1958, 13, № 1, 23—28 (франц.)

Обсуждается вопрос о применении инозитгексафосфатов Ca и Mg для повышения пищевой ценности ма-

каронных изделий, бисквитов и других мучных продуктов. Приводятся данные о содержании P_2O_5 (фитина) в различных зерновых хлебах и муке, а также способ расчета содержания инозитгексафосфатов Ca и Mg, добавленных к зерновым продуктам. Библ. 74 назв.
А. Емельянов

72247. **Оценка степени прорастания зерна с помощью бинокулярной лупы и сравнение с другими методами. Нюре, Шёфтер, Вильм** (Evaluation de l'état germination d'un lot de blé à l'aide de la loupe binoculaire et comparaison avec d'autres méthodes. Nuret H., Schoeffter, Willm), Bull. Ecole, franç meunerie, 1957, № 162, 265—269 (франц.)

Приведено описание и сравнительная характеристика методов определения степени прорастания зерна по состоянию зародыша с помощью обыкновенной и бинокулярной лупы, а также йодной пробы.
Ю. Малькова

72248. **Определение сырой клетчатки в хлебных продуктах. Сравнение весового метода по Шарреру и Кюршнеру с ускоренным объемным способом. Рённебек** (Über die Bestimmung der Rohfaser in Getreideerzeugnissen. Vergleich des gravimetrischen Verfahrens nach Scharrer und Kürchner mit einer titrimetrischen Schellmethode. Rönnebeck H.), Ernährungsforschung, 1957, 2, № 3, 523—526 (нем.)

На определение сырой клетчатки объемным методом по Камеру требуется 1,5 часа вместо 5 час. по Шарреру и Кюршнеру. Для серийных анализов второй способ удобнее, так как он позволяет производить одновременно ряд определений. Результаты, получаемые обоими методами, равноценны.
М. Щербакова

72249. **Определение остатков 1,2-дихлорэтана в зерне. Соколаи, Энгельманова** (Sledovanie reziduí 1,2 dichloretanu v obilí. Szokolay A., Engelmanová R.), Českosl. hyg., 1958, 3, № 2-3, 99—102 (словацк.; рез. русск., англ.)

Описанный метод основан на р-ции $CH_2Cl \cdot CH_2Cl + KOH \rightarrow CH_2{=}CHCl + KCl + H_2O$ и потенциометрич. титровании 0,01 н. $AgNO_3$. Приведены данные об изменении содержания дихлорэтана в обработанном зерне при размоле на мельнице и в лабор. условиях.
А. Емельянов

72250. **Методы вымола оболочек зерна. Стефанский** (Metody wymiału łuski ziarnwej. Stefański Leopold), Przegl. zboż.-młynarski, 1958, 2, № 3, 80—83 (польск.)

72251. **Прибор типа ЦМ-3 для определения коэффициента яркости муки. Таранец А. М.**, Тр. Научно-техн. о-во мукомольн. и круп. пром-сти и элеват. х-ва, 1958, вып. 6, 152—164

Описана электрич. схема, устройство и недостатки цветомера ЦМ-2, а также электрооптич. схема, конструкция и способ работы с цветомером ЦМ-3. См. также РЖХим, 1958, 37838.
А. Емельянов

72252. **Применение йода в исследовании муки и зерна. Джаканелли** (Lo iodio nell'esame delle farine e dei grani. Giacanelli E.), Selez. tecn. molit., 1958, 9, № 1, 59—63 (итал.)

Рассмотрено действие α- и β-амилаз на крахмал муки из проросших и здоровых зерен пшеницы при изготовлении хлеба, а также колориметрич. метод (йодная проба) определения качества муки и зерна пшеницы, предложенный Жофруа (см. РЖХим, 1957, 53255).
А. Марин

72253. **Переработка кукурузы с выделением зародыша. Кувичко В., Любушкин В., Демидов П., Золотарев С.**, Мукомольно-элеват. пром-сть, 1958, № 5, 20—24

Описаны схемы помола кукурузы: 1) с предварительным однократным шелушением зерна и размолом зародыша, 2) с предварительным 2-кратным шелушением зерна и дополнительной обработкой зародыша на щеточной машине, а также схемы подготовки кукурузы к помолу с отделением зародыша и переработки желтой зубовидной кукурузы на крупку. Приведены технико-экономич. показатели.
А. Емельянов

72254. **Определение частиц семян дурмана в гречневой муке методом поляризационной микроскопии. Цая** (Polarisationsmikroskopischer Nachweis der Anteile von Stechapfel-Samen im Buchweizenmehl. Czaja A. Th.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch., 1958, 107, № 3, 217—220 (нем.)

Отличия в строении оболочек и эндосперма семян дурмана (*Datura stramonium*), резко выраженные при микроскопии в поляризованном свете, позволяют легко распознавать примесь этих семян в водн. препаратах гречневой муки. Появление больших жировых пятен (диам. ~ 250 μ) после обработки этих препаратов хлоралгидратом также свидетельствует о присутствии семян дурмана. Приведены микрофотоснимки.
А. Емельянов

72255. **Процесс сушки макарон в подвешенном состоянии. Лукьянов В. В., Нетушил Н. Е.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 4, 20—24

На эксперим. установке исследован процесс сушки макарон в подвешенном состоянии в потоке нагретого воздуха, направленном перпендикулярно или параллельно макаронам. Установлены влияние т-ры, относительной влажности и скорости движения воздуха на скорость сушки и зависимость интенсивности сушки от т-ры воздуха при относительной влажности 60—80%. Предложен оптимальный режим сушки, позволяющий за 19—20 час. снизить влажность макарон до 15,3% (абс.) с сохранением их качеств. показателей.
А. Емельянов

72256. **Научно-исследовательская работа по хлебопечению в Чехословакии. Вонеш** (Die Bäckereiforschung in der Tschechoslowakischen Republik. Voneš František), Bäcker und Konditor, 1958, 12, № 5, 11—13 (нем.)

72257. **Газообразующая способность муки из пшеницы Лютесценс 62. Терпугов Д. И.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 4, 12—15

По методу автора (Д. И. Терпугов, Вкусовая пром-сть СССР, 1948, сб. 1, 43) исследован полный цикл брожения теста (мука из пшеницы Лютесценс 62 с удовлетворительной и низкой сахарообразующей способностью). Измерена величина объема CO_2 (по изменению объема теста и $\operatorname{tg}\alpha = dV/dt$, где V — объем CO_2, образовавшегося при брожении, t — время) в 3 фазах брожения. Показано увеличение активности брожения при добавлении в тесто 1—5% сахара от веса муки. При большей активности брожения увеличивается и приращение объема теста (dV), что указывает на связь газоудерживающей способности с газообразующей способностью теста. Установлена более высокая сахарообразующая способность пшеницы Лютесценс 62 северных районов СССР и связанная с ней большая активность брожения теста.
А. Емельянов

72258. **Влияние проросших зерен на хлебопекарное достоинство пшеницы. Жофруа** (Action des blés germés à la panification. Geoffroy R.), Bull. École franç. meunerie, 1957, № 162, 271—275 (франц.)

Изучен механизм действия α-амилазы в прорастающем зерне, ведущего к ухудшению его хлебопекарных качеств. Показано: распределение α-амилазы в различных частях зерна при 5-дневном проращивании, влияние добавления проросших зерен (до 6%) к нормальным зернам на вязкость теста (по Брабендеру) и образование мальтозы α- и β-амилазами при различных т-рах. Приведены данные анализа различных обра-

ков муки из проросшего зерна, а также рекомендации по приготовлению хлеба из подобной муки. А. Е.

72259. **О количестве закваски при современном приготовлении теста. Пельсхенке** (Über den Vollsaueranteil bei der gegenwärtigen Brotherstellung. Pelshenke P. F.), Brot und Gebäck, 1958, 12, № 4, 77—80 (нем.)

Кол-во закваски (З) при приготовлении теста влияет на разрыхленность, структуру пор, качество корки и особенно на вкус хлеба. За последние 25 лет в Германии наблюдается снижение кол-ва З, вносимой в тесто. В связи с этим снизилась и кислотность (К) хлеба из ржаной муки. В 1930 г. средняя К равнялась 12°, в настоящее время в тех же сортах хлеба К равна 8° (предпочитают более мягкий вкус хлеба). Северные районы страны потребляют более кислый хлеб, чем южные. При выработке ржаного хлеба с мягким вкусом из муки нормального качества З составляет 40%, при переработке муки из проросшего зерна — 50%. При выработке ржано-пшеничного хлеба с 50% З получается нормальный хлеб, с 40% — хлеб с более мягким вкусом, а с 60% — с более резким вкусом. При выработке хлеба из муки, смолотой из проросшего зерна, кол-во З доходит до 70%. Пшенично-ржаной хлеб с 50% З получается нормальным, а с 60—70% приобретает более ясно выраженный аромат. Большее кол-во З используют при выпечке хлеба из более темных сортов муки, из свежесмолотой муки и муки из проросшего зерна. Превышение установленного кол-ва З ведет к снижению выхода теста и хлеба, получению более плотного мякиша и сильному потемнению корки. Н. Смолина

72260. **Ускоренный способ приготовления хлеба на сухих заквасках. Столярова Л. Ф., Щербатенко В. В.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 4, 6—8

Для приготовления ржаного и пшеничного хлеба в течение 2—2,5 час. использованы сухие закваски (З). На жидком полуфабрикате (влажность 65—68%) с кислотностью 18—20° замешивали густую (влажность 32—33%) З, выбраживали ее при 30—32° до кислотности 23—25° для ржаной, 17—20° для пшеничной (из обойной муки) и 15—17° для пшеничной З из муки II сорта и выпрессовывали на шнековом прессе в виде вермишели, последнюю высушивали 4 часа до 11—12%-ной влажности при 32—35°, при скорости воздуха 3 *м/сек* и относительной влажности 50% и размалывали в порошок (проход через сито 67—95%). Кислотность сухой З соответственно: 38—40°, 28—30° и 22—25°. Установлена хорошая сохраняемость сухих З в обычных складских помещениях в течение ⩾ 6 месяцев и при —2°. При повышенной т-ре (35°) и относительной влажности воздуха 95% образуется посторонний запах. Приведена рецептура и технологич. режим приготовления ржаного, пшеничного и смешанного ржано-пшеничного хлеба на сухой З.
А. Емельянов

72261. **Аромат хлеба. Уайзблатт** (The flavour of bread. Wiseblatt Lazare), Australas. Baker and Millers' J., 1958, 61, № 2, 45—46 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 16027.

72262. **Использование муки из тапиоки и обезжиренной арахисной муки в смеси с пшеничной мукой для приготовления чапати и пури (индийских хлебных изделий). Субрахманьян, Чандирамани, Раджагопалан, Бхатия, Сваминатхан** (Utilization of tapioca flour and low fat groundnut flour admixed with wheat flour for the preparation of chappati and poori. Subrahmanyan V., Chandiramani S. V., Rajagopalan R., Bhatia D. S., Swaminathan M.), Food Sci., 1958, 7, № 1, 4—6 (англ.)

При приготовлении чапати (25 *г* теста раскатывают в лепешку диам. ~ 100 *мм* и пекут на горячей плите до высушивания и слегка коричневого окрашивания) и пури (15 *г* теста раскатывают в лепешку диам. 61,5 *мм* и поджаривают в ванаспати до легкого покоричневения) можно применять вместо пшеничной муки: 1) 75 *г* пшеничной муки + 25 *г* муки из тапиоки, 2) 70 *г* пшеничной муки + 25 *г* муки из тапиоки + 5 *г* арахисной муки, 3) 85 *г* пшеничной муки + 15 *г* арахисной муки. А. Емельянов

72263. **Использование пахты при производстве пищевых продуктов. Сухая кислая пахта. Кинтеску** (Valorificarea zarei în produse alimentare. Zara acidă uscată. Chintescu Gh.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1957, № 8—9, 17—19 (рум.)

Кислотность пахты повышают до 65—70° Т либо обычным сбраживанием (при 40°, до 2 час.) при постоянном помешивании, либо добавлением к ней после предварительной пастеризации (85°) молочнокислых бактерий. В обоих случаях пахту после сбраживания стерилизуют (85°) с последующим упариванием в вакуум-аппаратах при 55—60° до уд. в. 1,08—1,09 (50°) и кислотности 240—250° Т, либо сушат в распылительной сушилке (75°). Хлеб с добавлением сухой кислой пахты (5—10%) имеет хороший вкус, питателен и особенно полезен при болезнях сердца и почек.
А. Марин

72264. **Лаборатория в хлебопекарном и бисквитном производствах. Одо** (Le laboratoire dans les industries de la panification et de la biscuiterie. Hodeau J.), Rev. techn. ind. aliment., 1957, 5, № 48, 97—99, № 49, 95—97 (франц.)

Значение лаборатории для произ-ва, оборудование, определение влажности, минер. в-в, крупноты и сортности муки, а также пластич. и механич. свойств теста. Приведены фотоснимки и описание приборов.
Р. Реутов

72265. **Определение пальмитата ситостерина как метод исследования теста из твердого зерна. Лапорта** (La ricerca del palmitato di sitosterolo come metodo di riconoscimento delle paste di grano duro. Laporta Luciano), Italia e cereali, 1958, 13, № 1,—2, 38, 41; Boll. lab. chim. povinc., 1958, 9, № 1, 100—106 (итал.)

72266. **Специализация и механизация предприятий Сталинского треста хлебопекарной промышленности УССР. Гейман М. Е.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 4, 1-2

72267. **Теплофизические характеристики материалов подиков хлебопекарных печей. Беликов Н. В., Лагузина И. М., Фогель В. О.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 4, 3—6

72268. **Технологическая схема приготовления бараночных изделий при применении ошпарки тестовых заготовок паром. Шарова Г. В.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 4, 40—41

На основе опыта работы Кисловодского и Пятигорского хлебокомбинатов предложена технологич. схема приготовления теста для баранок без расстойки перед выпечкой. Тесто ставят на опаре, которую готовят на жидких дрожжах. Влажность опары 38—40%, начальная т-ра 27—28°, продолжительность брожения 6—8 час. (до достижения кислотности 5—5,5°), подъемная сила 16—25 мин. Кол-во опары к весу муки, добавляемой при замесе теста: для простых баранок 20%, для сдобных, ванильных и сахарных 25—30%, для сушек простых 20—22%, для сушек ванильных 35—40%. Влажность теста для баранок 32—34%, для сушек ванильных 30—31%. Начальная т-ра теста для баранок 29—32°, для сушек ванильных 32—34°. После замешивания тесто поступает в натирочную машину, затем на 15—25 мин. в отлежку, после которой его ре-

жут на части весом по 10—12 *кг* и формуют в машине. Сформованные кольца укладывают на дырчатые листы и без расстойки обрабатывают в шкафах паром (при давл. 0,6—0,7 *ати* пропарка длится 3—4 мин.), после чего они поступают на выпечку при 210—230°, которая заканчивается для баранок за 15—20 мин., для сушек за 13—15 мин. Отмечается хорошее качество изделий, приготовленных по этой схеме. См. также РЖХим, 1957, 75954. А. Емельянов

72269. Механизация паровой ошпарки бараночных изделий. Ицкович Я. С., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 4, 9—11

Описание и схема установки для ошпарки насыщ. паром тестовых бараночных колец, разработанной ВНИИХП на основе работы предприятий Ставропольского, Московского и других трестов хлебопечения. Установка сконструирована применительно к производительности печи ФТЛ-2 с 24 люльками. Продолжительность ошпарки 1—2 мин. А. Емельянов

72270. Способы производства кондитерских изделий. XXVII—XXXI. Донк (Handleiding bij de fabricage van suikerwerk. XXVII—XXXI. Donk A. B.), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1957, 25, № 9, 348—349; № 10, 420—422; № 11, 453—454; № 12, 490—492, 1958, 26, № 1, 34 (гол.)

Часть XXVI см. РЖХим, 1958, 30589

72271. Ферментация бобов какао. Пиньейру-да-Фонсека (A propos de la fermentation du cacao. Pinheiro da Fonseca), Rev. techn. ind. aliment., 1957, 4, № 46, 86—87, 89, 93 (франц.)

Отмечается невозможность улучшения цвета и аромата бобов какао сорта Форастеро путем ферментации практикуемыми методами. Качество их следует улучшать при помощи селекции, изменения условий выращивания и совершенствования методов ферментации. Б. К.

72272. Причины поседения шоколадных изделий. I. Рашперова (Příčiny šedivění čokoládových výrobků. I. Rašperová Jaroslava), Listy cukrovarn., 1958, 74, № 5, 110—114 (чешск.)

Обзор. Библ. 27 назв. Г. Н.

72273. Питательная ценность гороха. Гишпанская, Заленский, Ритчинская-Сконечная, Каркоха, Хойницкая, Боянкевич (Wartość odżywcza grochu (Pisum sativum L.). Hiszpańska Cecylia, Załęski Jan, Rutczyńska-Skonieczna Eugenia, Karkocha Inocentyna, Chojnicka Barbara, Bojankiewicz Maria), Roczn. Pánstw. zakł hig., 1958, 9, № 1, 23—28 (польск.; рез. русск., англ.)

В 49 пробах сухого гороха найдено в среднем (в %): влаги 11,6, белка 23,8, углеводов 55, жира 1,2, клетчатки 5,6, золы 2,8, фосфора 411 *мг*%, кальция 116 *мг*%, железа 6,3 *мг*%, калорийность 348 *ккал*.

Из резюме автора

72274. Содержание капсаицина и аскорбиновой кислоты в плодах красного перца (*Capsicum annuum* L.) на разных стадиях созревания. Борковский, Гертиг, Ольшак (Zawartość kapsaicyny i kwasu l-askorbinowego w owocach pieprzowca (*Capsicum annuum* L.) w różnych stadiach dojrzewania. Borkowski Bogusław, Gertig Henryk, Olszak Marian), Acta polon. pharmac., 1957, 15, № 4, 283—288 (польск.)

72275. Применение йодатного метода Баллентайна для определения аскорбиновой кислоты в плодах и овощах и продуктах их переработки. Рыхлик, Федоровская (Zastosowanie metody jodanowej wg Ballentine do oznaczania kwasu askorbinowego w owocach, warzywach i ich przetworach. Rychlik Mieczysław, Fedorowska Zofia), Roczn. Pánstw. zakł. hig., 1958, 9, № 1, 61—74 (польск.; рез. русск., англ.)

Метод Баллентайна (Ind. Chem. Anal. Ed., 1941, 13, 89) для определения содержания аскорбиновой к-ты в цитрусовых соках модифицирован для анализа различных плодов и овощей и продуктов их переработки.

Из резюме автора

72276. Производство и хранение чернослива. Лонгсерр (Qualité conservation, conditionnement, vente directe chez le producteur. Longuesserre M.), Lot-et-Garonne agric. «Cahiers», 1958, 12, № 57, 1389, 1391 (франц.)

Изложение основных правил культивирования, сбора, сушки и хранения чернослива. Т. Сабурова

72277. Производство сушеной тыквы и цветной капусты. Морозенский Л. М., Грановская Р. Я., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 6, 26—29

В бланшированной паром и высушенной тыкве сохраняется 72,2% исходного кол-ва каротина и каротиноидов, органолептич. свойства сушеного продукта улучшаются. Оптимальный режим сушки на сушилке ПКС-20 бланшированной нарезанной столбиками тыквы: нагрузка на верхнюю ленту 12,3 *кг/м²*, скорость движения первой ленты (в *м/мин*) 0,170, второй 0,112, третьей 0,085, четвертой 0,068, продолжительность сушки 207 мин., давление пара перед 1-м калорифером 2 *ати*, т-ра воздуха над первой лентой 52°, над второй 50°, над третьей 36°, над четвертой 28°, относительная влажность отработанного воздуха 36%, влажность продукта, поступающего в сушилку, 94,7%, выходящего из сушилки 13,5%, производительность сушилки 215 *кг* сухого продукта в сутки. Продолжительность разваривания сушеной тыквы 6 мин., коэф. набухаемости 5,2, поджаренных частиц нет, дегустационная оценка рисовой каши с тыквой 4,8 балла. При бланшировании паром цветной капусты в сухом продукте сохраняется 60% исходного содержания аскорбиновой к-ты, снижаются потери сухих в-в и сахара, обеспечивается полная инактивация окислительных ферментов, ускоряется сушка и улучшаются кулинарные свойства сушеного продукта. Приведен режим сушки бланшированной паром цветной капусты на сушилке ПКС-20. Г. Н.

72278. Колориметрическое определение изменения цвета сушеной капусты и моркови. Алфутова Е. П., Бугрова Л. Н., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 6, 38—40

Измельченную навеску сушеной капусты (с содержанием 2,5 *г* сухих в-в) или моркови (с содержанием 4,5 *г* сухих в-в) экстрагируют 2 часа с взбалтыванием водно-спирт. смесью (1 : 1), отфильтровывают экстракт и колориметрируют в компараторе, сравнивая интенсивность цвета с йодной шкалой и выражая результаты в γ J_2 на 1 *мл* р-ра. Приведены результаты изучения этим методом изменений цвета сушеной капусты и моркови, а также данные о содержании в ней каротина в процессе хранения в течение 24—24,5 месяцев. Установлено, что цвет сушеной капусты I сорта (по ГОСТ 7586-55 белый или светло-желтый) соответствует 10 γ J_2 в 1 *мл*, цвет сушеной капусты II сорта 10—30 γ J_2 в 1 *мл* экстракта. При показателе йодной шкалы > 50 γ J_2 в 1 *мл* сушеная морковь не соответствует по цвету стандарту. При оценке качества сушеной моркови необходимо определять и содержание каротина, которое должно быть $\geqslant$25 *мг*% (на сухое в-во).

А. Емельянов

72279. Новый способ варки варенья в вакуум-аппаратах. Песис Я. Д., Коломейченко В. А., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 6, 11—12

Сливы первого сбора накалывали, бланшировали до коричневого оттенка кожицы, заливали 60%-ным сиропом из расчета 1 *кг* сиропа на 1 *кг* слив и выдер-

я вали перед варкой 6—7 час. Из остального кол-ва сахара готовили 70—73%-ный сироп, заливали в вакуум-аппарат ВНИИКОП-2 и загружали плоды с сиропом. Содержание сухих в-в перед варкой: в сиропе 41—43%, в плодах 27—29%. Первую варку проводили в течение 5 мин. при разряжении 200 *мм* рт. ст. и давлении греющего пара 0,5 *атм*, охлаждали в течение 10 мин. при 400 *мм* рт. ст., вторую варку проводили в течение 5 мин. при 200 *мм* рт. ст. и 0,5 *атм*, охлаждали в течение 10 мин. при 400 *мм* рт. ст., третью варку проводили в течение 5 мин. при 400 *мм* рт. ст. и 0,5 *атм*, охлаждали 10 мин при 400 *мм* рт. ст., четвертую варку проводили в течение 7 мин. при 400 *мм* рт. ст. и 2,0 *атм* и охлаждали в течение 10 мин. при 400 *мм* рт. ст. После четвертой варки добавляли 200 *г* лимонной или виннокаменной к-ты в виде 40%-ного р-ра. Если после четвертого охлаждения содержание сухих в-в в сиропе было низким, проводили пятую варку в течение 5—10 мин. Варку заканчивали, когда содержание сухих в-в в сиропе достигало 71—72%. При варке варенья из полностью созревших слив продолжительность бланширования сокращали до 1 мин., заливали равным кол-вом сиропа и выдерживали в течение 5 час., кол-во добавляемой к-ты увеличивали до 400 *г* и вносили ее после третьей варки. Г. Н.

72280. **Обнаружение добавок вишен, слив, абрикосов, персиков, черной и красной смородины в варенье и мармеладе. Ц а я** (Der Nachweis von Kirsche, Pflaume, Aprikose, Pfirsich, Schwarzer, und Roter Johannisbeere in Konfitüren und Marmeladen. C z a j a A. T h.), Industr. Obst-und Gemüseverwert., 1958, 43, № 8, 153—156 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 29017. Т. Сабурова

72281. **Режимы бланширования яблок, груш, айвы и слив в зависимости от их кислотности. П о з и н** Ш. А., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 6, 8—10

Установлено, что развариваемость плодов коррелирует с их титруемой кислотностью вследствие гидролиза пектиновых в-в под влиянием органич. к-т и т-ры. Различные помологич. сорта яблок, груш, айвы и слив разделены на 3 группы: развариваюшиеся, полуразваривающиеся и неразваривающиеся. Разработаны режимы бланширования в зависимости от кислотности плодов. Напр., развариваюшиеся яблоки с кислотностью ⩾ 0,68% бланшируют при 80—85° в течение 4—6 мин., полуразваривающиеся с кислотностью 0,47—0,67% при 90—95° в течение 3—5 мин., неразваривающиеся с кислотностью ⩽ 0,46% при 100° в течение 10—15 мин. Рекомендуемые режимы применимы только для бланширования плодов технич. (консервной) зрелости и должны уточняться для отдельных помологич. сортов. Г. Н.

72282. **Определение сорбиновой кислоты в консервах из растительного сырья. П о р р е т т а** (La determinazione dell'acido sorbico nelle conserve di origine vegetale. P o r r e t t a A n t o n i n o), Ind. conserve, 1958, 33, № 1, 8—10 (итал.; рез. англ., нем.)

Модифицирован спектрофотометрич. метод Мельника и Лакмана (см. РЖХим, 1957, 6650). Пробу перед дистилляцией подкисляют H_2SO_4, для перевода сорбиновой к-ты (I) в недиссоциированную форму. Из дистиллата I извлекают эфиром, а из него р-ром NaOH. Таким путем I отделяют от в-в, мешающих спектрофотометрированию. Резюме автора

72283. **Новые универсальные автоматические наполнители. О р л о в П. И.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 5, 11—17

Описаны автоматич. консервные наполнители КНЕ, КНЦ и КНУ, представляющие собой карусельные автоматы непрерывного действия с объемным дозированием, различающиеся лишь конструкцией разливочных головок. Г. Н.

72284. **О производстве виноградного сока в Молдавии. Череп И. И.** (Деспре продучеря сукулуй де поамэ ын Молдова. Череп И. И.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1958, № 2, 65 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1958, № 2, 64 (русск.)

72285. **Хранение концентрата апельсинного сока при различных температурах. Г а р с и я - А л ь в а р е с, Р о й о - И р а н с о, П р и м о - Ю ф е р а** (Conservación a diversas temperaturas del zumo de naranja concentrado. G a r c í a A l v a r e z R., R o y o I r a n z o J., P r i m o Y ú f e r a E.), Rev. cienc. apl., 1958, **12, № 1**, 26—30 (исп.)

В процессе хранения пастеризованного концентрата в жестяных банках изучены изменения вкуса и цвета и содержания аскорбиновой к-ты, а также накопление редуцирующих сахаров в результате инверсии сахарозы. Интенсивность этих процессов снижалась в случае хранения при 0—5° в течение 6 месяцев. Практически не менялось качество концентрата, хранившегося в течение года при —10, —15°. Г. Новоселова

72286. **Сливовые соки. Сообщение I. Ш а л л е р, З а л л е р** (Pflaumensaft (Zwetschkensaft). Eine umfassende Darstellung unter besonderer Berücksichtigung eigener Versuchsergebnisse. I. Mitt. S c h a l l e r A l f r e d, S a l l e r W a l t e r), Fruchtsaft-Ind., 1958, **3**. № 2, 45—62, 42 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены цифровые данные по урожаю слив в Европе, обсуждены возможности произ-ва сливового сока. Изложены данные по изучению хим. состава сырья и зависимости качества сока и технологии его произ-ва от сорта слив, степени зрелости и их хим. состава. Из резюме авторов

72287. **Производство апельсинных и других плодовых напитков на молочных заводах. Часть 2. Б и т т и** (Production of orange and other fruit beverages by the dairyman. B e a t t i e G. B.), Dairy Engng, 1957, **74**, № 5, 134—136 (англ.)

Обзор. Библ. 43 назв. Часть 1 см. РЖМаш, 1958, 10895. Т. С.

72288. **Рефераты докладов австрийских представителей на XIV Международном конгрессе по молочному делу** (Kurzfassungen der österreichischen Beiträge zum XIV. Internationalen Milchwirtschaftskongreß. Rom, 24. bis 28. Sept. 1956. Milchwiss. Ber., 1956, **6**, № 3, 115—195 S.) (нем.)

72289. **О механическом загрязнении молока. Р ё д е р** (Über den Milchschmutz. R o e d e r J o h.), Dtsch. Molkerei-Ztg, 1957, **78**, № 4, 91—92 (нем.)

Рассмотрены источники механич. примесей, вызываемые ими пороки и мероприятия для их предупреждения и удаления. Основные источники: грязный и кожно-волосяной покров коров, пыль в коровнике, нечистая посуда и выделения больных животных. Примеси должны быть тщательно отфильтрованы немедленно после дойки, иначе они становятся очагами быстрого развития микроорганизмов, которые вызывают распад белка и молочного сахара с образованием газов, придающих молоку неприятный привкус и запах. Этот порок не исчезает и после пастеризации. При приеме молока на заводе механич. примеси скопляются на фильтрующем сите и при опорожнении следующей фляги частично измельчаются и проходят через сито. Для избежания этого рекомендуется спец. устройство. Приемная воронка состоит из двух частей — верхней бездонной и нижней, со дна которой молоко по трубе

поступает в люльку молочных весов. Между двумя частями воронки движется бесконечной лентой фильтрующее сито, натянутое на два валика, которые вращаются от небольшого электромотора. Сито и валики смонтированы в ванне. В ее нижней части между валиками имеются форсунки, которые струями горячей и холодной воды смывают механич. примеси с сита на его обратном ходу. Приведена схема устройства. М. Бенсон

72290. **Технологическая характеристика молока, имеющего в свежем виде ненормальную кислотность.** **Ломунов А., Сапрыгин Г.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 7, 12—14

Исследована пригодность молока повышенной (МВК) и пониженной кислотности (МНК) для произ-ва кисломолочных продуктов, масла и сгущенного молока. Установлено, что свежее МВК содержит несколько больше золы, кальция и белков и меньше хлоридов, чем молоко нормальной кислотности. МНК характеризуется противоположными показателями. МКВ при сквашивании чистыми культурами молочнокислых бактерий образует плотный однородный сгусток и вполне пригодно для произ-ва кисломолочных продуктов. МНК сквашивается медленнее, образуя слабый сгусток, и является менее благоприятной средой для развития ароматообразующих бактерий. Повышенная (23°) и слегка пониженная (15°) кислотность свежего молока не оказывает отрицательного влияния на процесс сбивания и качество сладкосливочного масла. Свежее молоко с кислотностью до 23° и МНК пригодны для произ-ва сгущенного молока; при переработке свежего молока с кислотностью $> 23°$ требуется введение солей-стабилизаторов. МНК имеет резко выраженную сычужную вялость, которая устраняется повышенными дозами $CaCl_2$. МВК свертывается сычужным ферментом лучше, чем молоко нормальной кислотности. А. Прогорович

72291. **Питательная ценность сливок, цельного и обезжиренного молока.** **Далла-Торре** (Considerazioni sul valore alimentare del latte intero, del latte magro e della crema di latte. **Dalla Torre Giovanni**), Igiene mod., 1957, 50, № 1-2, 63—80 (итал.; рез. англ., нем., франц., эсперанто)

Рассмотрен хим. состав и калорийность сливок и молока. А. П.

72292. **Изучение физико-химических свойств молока. Часть VI. Вязкость молока при добавлении аммиака.** **Пури, Гупта** (Studies in physico-chemical properties of milk. Part VI. Viscosity of milk on the addition of ammonia. **Puri Balwant Rai, Gupta Harkrishan Lal.**), Indian J. Dairy Sci., 1955, 8, № 3, 100—107 (англ.)

Исследовано изменение вязкости молока при добавлении р-ров аммиака разных конц-ий. Найдено, что окончательная вязкость молока не зависит от конц-ии р-ра, а определяется продолжительностью стояния смеси и содержанием белков в молоке. Разработан метод определения содержания белков в молоке: к 90 *мл* цельного или обезжиренного молока добавляют 10 *мл* 2 н. аммиака и в течение 2 час. встряхивают смесь. Вязкость смеси определяют вискозиметром Оствальда при 30°. Процентное содержание белков вычисляют по эмпирич. ф-лам: для обезжиренного молока: $Y = 1{,}369x^2 - 0{,}636x + 8{,}547$, для цельного молока $Y = x(100d - f)/100d$, где Y — вязкость смеси, x — кол-во белков в *г* на 100 *мл*, f — процент жира, d — уд. вес жира (0,936). Результаты, полученные по разработанному методу, близки к данным метода Кьельдаля. Ч. V см. РЖХим, 1958, 37938 Д. Поливода

72293. **Консервирование молока и молочных продуктов облучением. IV. Побурение, вызываемое облучением, и некоторые связанные с ним химические изменения в молоке.** **Уэртхейм, Проктор, Голдблит** (Radiation preservation of milk and milk products. IV. Radiation-induced browning and some related chemical changes in milk. **Wertheim J. H., Proctor B. E., Goldblith S. A.**), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 9, 1236—1246 (англ.)

Изучена природа изменений, возникающих в молоке после облучения. Ионизирующее облучение увеличивает чувствительность молока к побурению, которое возникает через несколько минут при нагревании до 100°. Интенсивность побурения, определяемая по изменению оптич. плотности $\Delta\varepsilon$, возрастает с увеличением дозы облучения. Исследованием модельной системы лактоза-казеин в фосфатном буферном р-ре (pH 6,7) установлено, что побурение обусловлено присутствием карбонильных соединений. Наблюдается 2 типа р-ций неферментативного побурения: р-ция Майара, вызывающая флуоресценцию в УФ-свете, и карамелизация в отсутствие аминокислот без появления флуоресценции. Образование фурана не наблюдается, но предполагается образование редуктоноподобных в-в. Часть III см. РЖХим, 1958, 16112. Б. Хавкина

72294. **Качество питьевого и сырого молока.** **Томе** (Consumptionsmjölkskvalitet och råvarukvalitet. **Thome Karl Erik**), Livsmedelsteknik, 1956, 4, № 5, 147—153 (шведск.)

Подробно изучены влияние бактериальной флоры на стойкость питьевого молока (микрофлора сырого молока, виды и развитие бактерий, выживающих пастеризацию, повторная инфекция молока на различных стадиях переработки, зависимость стойкости питьевого молока от бактериальной флоры). Установлено, что кол-во бактерий и изменение вкуса молока не имеет прямой связи, порча молока зависит не столько от числа, сколько от вида бактерий (напр., *Microbacterium* даже в больших кол-вах заметно не снижают качество молока, тогда как небольшое кол-во *Escherichia, Pseudomonas* существенно влияет на качество молока). Изменение вкуса и снижение стойкости молока вызывают бактерии, быстро развивающиеся в условиях хранения. Л. Кондратьева

72295. **Методы контроля в молочной лаборатории.** **Джэксон** (Metodi di controllo nel laboratorio di latteria. **Jackson E.**), Latte, 1958, 32, № 3, 177—179 (итал.)

Рассмотрены методы контроля качества молока. Описаны методы определения фосфатазы в пастеризованном и стерилизованном молоке (J. Dairy Res., 1935, 6, 191; 1949, 16, 58). Библ. 17 назв. А. Марин

72296. **Ускоренный метод определения количества белков в молоке.** **Ездакова О. Д.,** Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 410—412

Проведено сравнительное испытание метода Кофрани и метода Кьельдаля. Установлено, что первый пригоден для определения кол-ва белка в свежем и консервированном молоке и непригоден для анализа скисшегося молока и молока животных других видов. В этом случае требуются поправочные коэффициенты. Г. Н.

72297. **Метод определения пероксидазы в молоке.** **Оранд, Робертс, Кардуэлл** (A method for the estimation of peroxidase activity in milk. **Aurand L. W., Roberts W. M., Cardwell J. T.**), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 5, 568—573 (англ.)

Разработан быстрый и чувствительный метод определения пероксидазы, основанный на окислении *n*-фенилендиамина (I) лактопероксидазой в присутствии H_2O_2 (II). Интенсивность развивающейся окраски пропорциональна времени. В пробирку для колориметрирования вносят 40 *мл* дистил. воды, 0,1 *мл* молока и 0,5 *мл* 2%-ного р-ра I, перемешивают, до-

бавляют 0,1 *мл* 0,3 н. р-ра II и вновь перемешивают. Делают 5 отсчетов с интервалами в 30 сек. на колориметре Луметрона с фильтром 490 *мμ*. Для определения неферментативного окисления анализ делают в каждом исследуемом образце, как описано выше, за исключением добавления II. Для контрольного определения готовят каждые 10 мин. свежие пробы смешиванием 0,1 *мл* II и 0,5 *мл* I с 40,1 *мл* дистил. воды. Пероксидазная активность сравнивается со стандартной кривой окисления р-ра I. Л. Карунина

72298. **Изучение проницаемости для микроорганизмов бумажной тары «Tetra-Pak», применяемой для разлива молока. Мазони, Бисбини** (Ricerche sulla resistenza offerta dall'inoolucro per latte «Tetra-Pak» alla penetrazione dei microrganismi. Masoni Sandro, Bisbini Pierluigi), Latte, 1956, **30**, № 7, 494 (итал.)

Установлено, что бумага, применяемая для изготовления упаковки «Tetra-Pak», непроницаема для микроорганизмов (*Pseudomonas aeruginosa* и *Serratia marcescens*), а также бактериофага, активного против *Escherichia coli*, и, по-видимому, вирусов. Опытами погружения на 1—2 суток при 37° установлена непроницаемость швов упаковки для жидкостей. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 65872.

Г. Новоселова

72299. **Определение содержания аскорбиновой кислоты в пастеризованном молоке, хранящемся в бумажной упаковке «Tetra-Pak» и в стеклянных бутылках. Дзульяни, Зброцци** (Determinazione del contenuto in vitamina C nel latte pastorizzato conservato in recipienti Tetra-Pak ed in bottiglie di vetro. Zuliani F., Sbrozzi M.), Latte, 1956, **30**, № 7, 497—500 (итал.)

Изучены изменения содержания аскорбиновой к-ты (I) в пастеризованном молоке в зависимости от условий его хранения и вида тары. В молоке, хранившемся в открытых бутылках на свету, через 9 час. кол-во I сократилось на 88%, в упаковке «Tetra-Pak» на 14%; через 31 час — соответственно на 95,2 и 48%, в закрытой таре при тех же условиях освещенности и т-ры кол-во I сократилось через 9 час. соответственно на 83,3 и 8% и через 31 час на 91,7 и 41,1%. Хорошие результаты получены при хранении молока при 0° в темноте. Упаковка «Tetra-Pak» в сравнении со стеклянными бутылками дает большую гарантию сохранения. См. пред. реф. Н. Славина

72300. **Возможность заражения микробами пастеризованного молока в бумажной упаковке «Tetra-Pak» и стеклянных бутылках после вскрытия тары. Мазони, Дзульяни, Ди-Белла, Зброцци** (Entita' dell' inquinamento del latte pastorizzato confezionato in Tetra-Pak od in bottiglie di vetro, in seguito all' apertura dei recipienti. Masoni S., Zuliani F., Di Bella A., Sbrozzi M.), Latte, 1956, **30**, № 7, 501—504 (итал.)

Установлено, что применение упаковки «Tetra-Pak» значительно снижает возможность внесения микрофлоры в молоко при вскрытии тары и его выливания из нее. См. пред. реф. Н. Славина

72301. **Применение чистых культур в молочном производстве. Шутич** (Primena čistih kultura u mlekarstvu. Šutić Marija), Mljekarstvo. 1958, 8, № 2, 35—36 (сербо-хорв.)

72302. **Усовершенствование процесса стандартизации сметаны. Зенькович В., Луданова А.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 10, 19—21

Краткое описание нового способа стандартизации сметаны восстановленными сливками, изготовляемыми из цельного молока, пластич. сливок или сливочного масла и сухих сливок или сухого цельного (можно обезжиренного) молока. Жирность восстановленных сливок рассчитывают с учетом жирности исходной сметаны и готового продукта. А. П.

72303. **Производство кефира на заводе I.C.I.L. в Бухаресте.**— («Chefirul», un nou sortiment produs de către I.C.I.L. Bucureşti.—), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1957, № 8—9, 31 (рум.)

К охлажденному (18—20°) пастеризованному молоку добавляют 8% кефирной закваски и разливают его в бутылки на 250 *мл* (герметически закрывающиеся пробками из натурального каучука, подобными пробкам для склянок с пенициллином) с последующими брожениями при 20—22° (20—24 часа) и при 10° (20—24 часа). Кефир содержит: спирта 0,4—0,6%, молочной к-ты 0,8—0,9%. А. Марин

72304. **Автомат для расфасовки и упаковки творога. Харитонов Д.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 10, 16—18

Описание устройства и техники работы опытного образца автомата для расфасовки (по 0,5 *кг*) и упаковки творога марки «ОФЗ» производительностью 500 *кг/час.*, сконструированного Центральным конструкторским бюро Продмаш. Производственные испытания автомата показали, что его коэф. использования по времени составляет 75—80%, что соответствует производительности 750—800 пакетов в час; брак не превышает 0,3%; точность дозировки по весу ± 10 *г* (2%). Установку обслуживает 5 человек. А. П.

72305. **Производство глазированных сырков на Ленинградском молочном заводе № 3. Смирнова Н.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 10, 23—26

72306. **Улучшение качества кисломолочных продуктов, вырабатываемых из сухого молока. Романская Н.,** Молочн. пром-сть,1957, № 2, 16—18

Исследование влияния способа подготовки восстановленного молока (ВМ) на качество кисломолочных продуктов показало, что лучшее качество продукта получают при вязкости ВМ, имеющего 12% сухих в-в, ⩾ 1,75 *спуаз*. Такая вязкость ВМ достигается при любом способе восстановления сухого молока, растворимость которого составляет 96%. Колл. свойства ВМ, получаемого из сухого молока пониженной растворимости (< 95%), повышаются при предварительном набухании белков перед пастеризацией (⩾ 3 час. при 4—7°), механич. воздействии, способствующем лучшей растворимости, и введении в процессе набухания 0,2% лимоннокислого и 0,1% двузамещ. фосфорнокислого натрия. Применение ароматообразующих культур молочнокислых бактерий при сквашивании ВМ не целесообразно, так как они теряют свою физиологич. активность вследствие особенностей состава и структуры ВМ. Для произ-ва продуктов из ВМ наиболее пригодны молочнокислые закваски, образующие в-во, стабилизирующее эмульсию до накопления кислотности, в частности закваски для кефира, ацидофилина, ацидофильной и южной простокваши. Изготовление обычных сортов простокваши из ВМ нежелательно вследствие сильного отделения сыворотки. А. П.

72307. **Действие двухступенчатой стерилизации на физико-химические показатели сгущенного молока. Гаммак, Уэккел** (Effects of two-stage sterilization on the physico-chemical properties of evaporated milk. Gammack D. B., Weclel K. G.), J. Dairy Sci., 1957, **40**, № 12, 1570—1580 (англ.)

Сгущенное молоко, стерилизованное обычным способом с нагреванием до 115, 120 или 125°, сравнивалось с молоком, стерилизованным двухступенчатым процессом при тех же т-рах, но с выдержкой 5—10 мин. при промежуточных т-рах (95—105°). Выдержка при промежуточном режиме производилась или в период повышения, или в период спада т-р. Опыты показали, что выдержка в период повышения т-ры повышает вязкость, снижает отстаивание жира и отделение бел-

ка после 2 месяцев хранения при 37°; стерилизованное молоко с выдержкой в период спада оказалось менее стабильным при хранении в тех же условиях; с точки зрения изменения цвета молока предпочтительна стерилизация с выдержкой в период подъема температуры. Г. Титов

72308. **Производство сухого молока в Финляндии.** Хейккилян (Maitojauheteollisuudestamme. Heikkilän Urho), Karjantuoté, 1958, 41, № 10, 257—260 (финск.)

Обзорная статья. А. П.

72309. **Пригодность разных видов тары для таблетированного сухого молока и его смесей с кофе и какао.** Хухлёва (Przydatność różnych typów opakowań do tabletkowanego mleka w proszku oraz jego mieszanek z kawą i kakao. Chuchlowa Jadwiga), Prace Inst. przem. mleczarsk., 1958, 5, № 1, 37—56 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследованы изменения качества таблеток сухого молока и его смесей с кофе и какао, упакованных в целлофан, игелит, Al-фольгу обыкновенную и импрегнированную, а также в стеклянную и жестяную тару, при хранении в условиях ~ 37° и 15—20°. Установлено, что лучшее качество имели таблетки, упакованные в жестяную, стеклянную тару и в импрегнированную фольгу. Наиболее низкое качество имели таблетки, упакованные в обыкновенную фольгу. Целлофан оказался непригодным для упаковки таблеток. Из резюме автора

72310. **Планирование производства мороженого.** Мартин (Production planning program for ice cream plants. Martin W. H.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1957, 36, № 5, 31—32, 34, 50 (англ.)

72311. **Характеристика молочного жира и масла из молока коров разных пород.** **Аристова В. П.,** Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 114—120

Молоко отдельных пород скота характеризуется определенным кол-вом и размером жировых шариков (ЖШ). Наименьшее число ЖШ содержит молоко черно-пестрой породы, наибольшее — симментальской и красной степной пород. Наибольший диаметр имеют ЖШ молока коров симментальской породы, наименьший — черно-пестрой. Из хим. показателей молочного жира наименее изменчивы число Рейхерта-Мейссля и кислотность, наиболее изменчиво йодное число. Средние показатели содержания жира и кислотности сбиваемых сливок были практически одинаковы для всех образцов. Наблюдалась различная продолжительность сбивания сливок — сливки коров костромской породы сбивались 83 мин., черно-пестрой 61 мин. Масляное зерно имело различную твердость. Наибольшую вязкость имело масло коров черно-пестрой породы (110,6 млн. *спуаз*), наименьшую — красногорбатовской (74,8 млн. *спуаз*). Органолептич. оценка показала существенные различия между образцами масла из молока коров разных пород. Г. Н.

72312. **Температура при сбивании сливок.** **Петерсон** (Temperaturer ved kaernefløedens behandling. Petersen Einar O.), Nord. mejeri-tidsskr., 1956, 22, № 6, 87—90 (дат.)

Кратко изложены результаты исследований влияния различных условий подогрева и охлаждения на физ. и хим. свойства сливок с учетом условий произ-ва, направленных на обеспечение высокого качества масла и экономичность процесса сбивания. При произ-ве кислосливочного масла рекомендуются следующие режимы 3-кратного охлаждения: летом (при йодном числе молочного жира 35) 19—16—8° (или 23—12—8°), зимой (йодное число < 32) 8—19—16° (или 8—20—12°), осенью (йодное число 32—35) 12—19—12° и весной — режим, принятый для лета. При изготовлении сладкосливочного масла хорошие твердость и консистенция масла достигаются в летнее время при охлаждении и хранении сливок при т-ре ~ 9° и в зимнее время при режиме 8—19—16°. Л. Кондратьева

72313. **Влияние условий охлаждения сливок на структурно-механические свойства сливочного масла, выработанного поточным способом.** **Титов А. Н., Влодавец И. Н.,** Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 275—282

Для однородного распределения твердой и жидкой фракций в жире необходимо достаточное кол-во кристаллич. зародышей. При > 20° возможно появление «мучнистости» и «рыхлости». Структура молочного жира в сливочном масле должна иметь преимущественно коагуляционный характер. Чрезмерное развитие кристаллизационных структур ведет к «крошливости», «ломкости» и «слоистости». Отсутствие кристаллизационных структур приводит к «слабой», «мажущейся» консистенции и усиливает выделение жидкой фракции жира. Из резюме автора

72314. **Улучшение структуры, способности к намазыванию, вкуса и аромата масла.** **Спроул** (Texture, spreadability and flavour improvement of butter. Sproule W. H.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1957, 36, № 6, 23—25, 48 (англ.)

Рассмотрены наиболее существенные факторы, оказывающие влияние на структуру, консистенцию и вкусовые достоинства масла. Для получения масла с хорошей консистенцией рекомендуется уделять особое внимание температурным режимам, при которых осуществляются охлаждение сливок после пастеризации, промывка масляного зерна и охлаждение масла после сбивания. Для улучшения вкуса и аромата масла следует предупреждать снижение качества сливок на фермах и избегать исправления их различными технологич. приемами. В летний период сливки должны доставляться на з-ды не реже 2 раз в неделю. А. Годель

72315. **К вопросу организации производства на маслодельных заводах, оснащенных поточными линиями.** **Орлова Л. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-т молочн. пром-сти, 1957, вып. 18, 98—107

72316. **Опыт производства масла поточным методом.** **Уусна О.** (Kogemusi voi tootmisel voolumeetodil. Uusna O.), Eesti NSV piima- ja võitööstuse teated, 1955, № 5—6, 158—161 (эст.)

72317. **Данные о качестве масла, вырабатываемого по методу Рубера маслодельными заводами Тартуского треста.** **Хиир Р.** (Ruuberi meetodil valmistatud või kvaliteedi tulemusi Tartu trusti võitööstustes. Hiir R.), Eesti NSV piima- ja võitööstuse teated, 1955, № 5—6, 155—157 (экст.)

72318. **Регулирование содержания воды в сливочном масле.** **Кыйв В.** (Voi veeprotsendi ühekordne reguleerimine. Kõiv V.), Eesti NSV piima- ja võitööstuse teated, 1955, № 5—6, 147—155 (эст.)

72319. **Содержание витамина А и каротина в сливочном масле.** **Хоцко Ю. А.,** Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 296—[illegible]

Содержание витамина А (I) и каротина (II) в свежем масле зависит от условий кормления коров и не зависит от вида масла. В сладкосливочных несоленых маслах I и II при низких т-рах сохраняются довольно хорошо. Соль и молочная к-та способствуют снижению содержания I и II в сливочном масле. Отрицательное влияние сквашивания сливок и посолки масла на I и II особенно велико для летнего масла. Появление салистости, олеистости, рыбного привкуса и прогоркания сопровождается убылью I и II. Резюме автора

72320. **Сравнительная стойкость разных видов сливочного масла.** **Хоцко Ю.,** Молочн. пром-сть, [illegible] № 7, 30—32

Исследована стойкость кислосливочного и сладкосливочного, соленого и несоленого масел, выработанных в разные времена года, и изменение содержания в них витамина А (I) и каротина (II) при хранении. Установлено, что кол-во I и II в масле изменялось в зависимости от условий кормления скота и не зависело от вида масла. Йодное число молочного жира летом в среднем на 2 ед. выше, чем зимой, однако индукционный период масла летней выработки продолжительнее, чем зимой. Масло зимней выработки имело максим. твердость (85—92 *г/см*), летней — миним. (58—63 *г/см*). Максим. кислотность жира была зимой (1,49) и миним.— весной (0,82). При минусовых т-рах хранения лучше сохраняло вкусовые качества масло зимней и весенней выработки, причем наиболее стойким оказалось сладкосливочное несоленое масло (СНМ) (за 12 месяцев хранения его оценка снизилась на 3,7 балла). Кислосливочное несоленое и сладкосливочное соленое масло сохраняли свое качество примерно одинаково, но хуже, чем СНМ. Основной порок масла зимней выработки — салистость, плазма имела удовлетворительный вкус. Окислительные процессы наиболее интенсивно проходили в соленом масле, особенно в кислосливочном. Наименее стойким оказалось масло осенней выработки, что объясняется повышенным содержанием липазы в молоке осенью к концу лактационного периода. На сохранность I и II в масле отрицательно влияет NaCl и молочная к-та. В кислосливочном соленом масле (КСМ) летней выработки содержание I за 12 месяцев хранения снизилось на 34,6%, II — на 41,5%. При плюсовых т-рах хранения наиболее стойким было КСМ, наименее стойким СНМ. А. Прогорович

72321. О содержании воды в масле при холодильном хранении. Казали, Серр, Амарильо (Sur la teneur en eau des beurres stockés en chambre froide. Casalis Jacques, Serres Lucie, Amariglio Sonia), Lait, 1957, **37**, № 367, 369—378 (франц.)

Исследовано изменение содержания воды в масле, хранившемся при —15° в стандартных ящиках емк. по 25 *кг*, и проверена точность метода определения влаги высушиванием при 105° навески в 5 *г* до постоянного веса. Установлено, что влажность масла практически не изменяется при хранении в течение 6 месяцев при —15° и оттаивании в течение 48 час. Содержание воды в нормально обработанном масле равномерное по всему монолиту, в плохо обработанном масле колебания достигают 1%. Метод определения влаги в масле высушиванием при 105° дает отклонения в параллельных определениях $\leqslant 0,3\%$. А. Годель

72322. Результаты двухлетнего хранения масла, выработанного поточным способом. Котова О. Г., Третьякова Л. А., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 282—286

Органолептические свойства масла не изменялись во время хранения при +6, +8° в течение 3 месяцев, а при —12° в течение 2 лет. Масло, выработанное поточным способом, отличается малым содержанием микрофлоры, которая практически вымирает к концу хранения. Хим. изменения в масле незначительны при обоих режимах хранения. Резюме автора

72323. Наблюдение за замороженными срезами масла как метод исследования расположения кристаллов и распределения воды в масле. Мор, Хансен, Мор, Драхенфельс (Beobachtung von Gefrierschnitten der Butter als Methode zur Untersuchung der Kristallanordnung und der Wasserverteilung in Butter. Mohr Walter, Hannsen Ernst Georg, Mohr Edward, Drachenfels Heinrich-Jürgen von), Milchwissenschaft, 1956, **11**, № 7, 228—234 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изложена техника изготовления замороженных срезов масла. Приведены микрофотографии образцов типичного расположения разнородных кристаллов в масле: свежем, после хранения и с подплавленным жиром. Дана характеристика микроскопич. распределения воды в масле: хорошее масло — капли воды диам. $\leqslant 10$ μ, удовлетворительное масло — до 10 μ, встречаются отдельные капли > 20 μ, плохое масло — капли воды диам. > 10 μ, встречаются отдельные образцы до 30 μ и более. Установлена связь между кристаллизацией и изменением распределения воды у хранившегося масла при замораживании и подплавлении. В. Фавстова

72324. Порядок проведения испытаний расфасованных молочных продуктов.— (Prüfungsbestimmungen für in Verbraucherportionen abgepackte Milchprodukte.—), Dtsch. Molkerei-Ztg., 1957, **78**, № 7, 177—178 (нем.)

Изложен порядок проведения вновь введенных испытаний товарных качеств расфасованного масла, состоящий из лабор. исследований, испытания упаковки и дегустации. Р. К.

72325. Два подхода к определению заменителей молочного жира. Шайп (Two approaches to the detection of substitute fats. Shipe W. F.), Ice Cream Rev., 1956, **39**, № 7, 64, 66

Рассмотрены два метода определения фальсификации молочного жира. Метод, основанный на фракционировании жирных к-т при помощи мочевины, дает более точные результаты, чем более простой гидроксаматный метод, который пригоден в тех случаях, когда не требуется большой точности. Сочетание первого метода с другими принятыми методами обеспечит решение проблемы выявления фальсификации молочного жира. А. Орлов

72326. Выставка сыров в Бургдорфе. Буркхальтер (Die Käseschau von Burgdorf. Burkhalter G.), Schweiz. Milchzeitung, 1957, **83**, № 18, 121—122 (нем.)

Результаты выставки эмментальских сыров в Швейцарии в декабре 1956 г. Основное внимание при качеств. оценке уделяется рисунку. По сравнению с фактич. рисунком, видимым на поверхности разреза сыра, проба, вынутая щупом, дает правильную оценку в 27,5—33%, завышенную — в 60—33% и заниженную — в 12,5—33% случаев. Сыры, изготовленные с применением только сычужного фермента, без чистых культур, и со сравнительно невысоким вторым нагреванием, получили более низкую оценку, чем сыры, изготовленные с применением спец. культуры и с высоким вторым нагреванием. Различные методы и дозы посолки, по-видимому, не влияют на рисунок сыра. Результаты выставки сведены в 2 таблицы. Приведены фотоснимки сыров в разрезе. М. Бенсон

72327. О механизме сычужного свертывания молока. Глаголев Ю. Ф., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 313—318

Установлено, что свертывание молока не связано с протеолитич. функцией сычужного фермента, а является следствием гидрофобизирующего действия его па казеин. Становясь менее устойчивой к действию электролитов, взвесь казеина приобретает повышенную способность связывать ионы кальция и фосфатного остатка. При отсутствии эквивалентной адсорбции противоположно заряженных ионов образуются фракции денатурированного казеина (параказеина), различающиеся изоточками. Из резюме автора

72328. Свертываемость молока сычужным ферментом и концентрация ионов кальция. Белоусов А. П., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 318—322

С помощью мурексидного метода определены конц-ии ионов Са в сборном молоке и найдены значения 1,95—3,80 ммоля, в среднем 2,7 ммоля в 1 *л*. Таким образом, в ионизированном состоянии в молоке находится ~ 30% растворенного Са и ~ 10% общего кол-ва Са. Установлено обратное соотношение между длительностью свертывания и конц-ией Ca^{2+} в молоке.

Резюме автора

72329. Состав белково-фосфатно-кальциевого комплекса сычужного сгустка и его изменение под действием молочной кислоты. Белоусов А. П., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 322—328

Подтверждено относительное постоянство состава Са-белково-фосфатно-комплекса (К) в сычужном сгустке молока. Содержание Са-параказеината в К сборного молока колебалось от 94,3 до 95,6%, три-Са-фосфата (I) от 4,4 до 5,7%. Относительное содержание Са в К составляло $148—178 \cdot 10^{-5}$ *г-экв* на 1 *г* белка, в том числе связано с белком $55—62 \cdot 10^{-5}$ *г-экв* на 1 *г* белка. Под действием молочной к-ты на препараты К отщепляются Са и неорганич. Р, причем до рН 5,3 преимущественно I, а при рН < 5,3 Са, связанный с белком. Переход I в р-р заканчивается при рН 4,7—4,8 (изоэлектрич. точка казеина). Полное отщепление Са, связанного с параказеином, происходит в зоне рН 4,3—4,0.

Из резюме автора

72330. Производство мягкого сыра. Антила (Kuorettoman juuston valmistuksesta. Antila Veijo), Maatalous, 1958, **51**, № 4, 94—96 (финск.)

72331. Нарушение сквашивания при производстве твердых сыров. Риттер (Säuerungsstörungen im Hartkäsereibetrieb. Ritter P.), Schweiz. Milchzeitung, 1956, 82, № 96, 655—656 (нем.)

Практически нарушение сквашивания можно устранить двумя путями: 1) внесением культур из других доброкачественных сыров или введением разведенных культур закваски в процессе произ-ва; в этом случае внесение сквашивающей флоры, не влияющей на производственную флору, ведет к нормальному процессу сквашивания; 2) устранением инфекции молока посторонними бактериями путем тщательной очистки и пропаривания молочной посуды, достаточной пастеризацией молока, применением чистых культур, полученных от других предприятий, вырабатывающих сыры хорошего качества.

В. Фавстова

72332. Некоторые особенности технологии швейцарского сыра в Армянской ССР. Диланян З., Габриэлян Т., Хачатрян В., Агабабян А., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 347—351

Технология произ-ва швейцарского сыра на з-дах Армянской ССР характеризуется сокращением продолжительности обработки сырной массы в котле, повышенным содержанием жира в сыворотке, повышенным расходом молока на единицу продукции и увеличением выхода подсырного масла. При сравнении лучшими оказались сыры, приготовленные по принятой технологии, и худшими — по ускоренной технологии и по инструкции.

Из резюме автора

72333. Производство австрийских сыров (тильзитских) по видоизмененному способу. Ягер, Талер (Erzeugung von österreichischen Stangenkäsen (Tilsiter) nach einer abgeänderten Hertellungsmethode. Jager H., Thaler S.), Österr. Milchwirtsch., 1956, 11, № 16, 269—271 (нем.)

Опыты показали, что использование механизированных ванн для приготовления сыра тильзит с типичным вкусом оказалось возможным при следующих отступлениях от обычной технологии: некотором увеличении кол-ва добавляемых чистых культур, снижении т-ры второго нагревания, легкой подпрессовки зерна и повышении влажности готового сыра. Опытный сыр получил высшую оценку на основании органолептич. оценки и данных хим. анализа. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 59149.

Г. Титов

72334. Активная кислотность и консистенция голландского сыра. Белоусов А. П., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 340—347

Установлено, что в сычужном сгустке молока содержание Са, связанного с элементами гелевой структуры, довольно постоянно и составляет ~ $160 \cdot 10^{-5}$ *г-экв* на 1 *г* белка. Отщепление Са от белково-фосфатного комплекса под действием молочной к-ты начинается при рН 6,2 и идет медленнее, чем в молоке. Существует прямая связь между консистенцией зрелого сыра, содержанием Са, связанного с элементами гелевой структуры в сыре после пресса, и показателем связности сырной массы в зрелом сыре.

Резюме автора

72335. Расщепление жиров в десертных и эмментальском сырах. Виллapт (Fettspjälkning i dessertost och emmentalerost. Willart Stig), Svenska mejeritidn., 1955, **47**, № 52—53, 763—766 (шведск.)

При помощи метода Харпера (см. Journ. Dairy Sci, 1952, **35**, 479; РЖХим, 1954, 22218) изучен процесс расщепления жира в сырах разных сортов и различного происхождения. Сыры исследовали свежими и зрелыми. Установлено интенсивное расщепление жира в сыре стилтон и во внутренней части эмментальского сыра различного происхождения. Выявлено сильное действие липазы в поверхностном слое сыра камамбер, порт-салют и эмментальского. Обнаружены к-ты масляная, капроновая и каприновая, а также с более длинной цепью.

Л. Кондратьева

72336. Электрокатодный способ в эмментальском сыроделии. Штетлер (Das Elektrokatadyn-Verfahren in der Emmentaler-Käserei. Stettler H.), Schweiz. Milchzeitung, 1956, **82**, № 37, Wiss. Beil., 1956, **82**, № 36, 286—288 (нем.)

Проведены опыты по исследованию влияния обработанной электрокатодным аппаратом воды, потребляемой в произ-ве сыров для нормализации молока, на качество эмментальских сыров, в частности на предупреждение пороков газообразования, вспучивания, нарушения сквашивания. Доза Ag в воде 50—150 *γ/л*, что соответствовало конц-ии Ag в молоке 5—15 *γ/л*. Исследовано также влияние повышенной дозы Ag (210 *γ/л* молока). Явных различий между опытными и контрольными образцами сыра в процессе изготовления не установлено. Редуктазная и бродильная пробы молока, бактериологич. показатели опытных сыров с различными дозировками серебра и кол-во летучих жирных к-т не показали различий. Повышенная дозировка Ag привела к сильному газообразованию, темноватой и пестрой окраске теста сыра, появлению фиолетовых пятен.

В. Фавстова

72337. Факторы консервирования в процессе производства консервных сыров. Крашенинин П. Ф., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. М., Сельхозгиз, 1958, 351—356

Установлено, что для получения стойкого при хранении консервного сыра можно применять консервирование действием высоких т-р. Целесообразна раздельная стерилизация плавленого сыра и банок. Оптимальная т-ра стерилизации 100—105°. Для сохранения вкуса и аромата сыра стерилизация должна быть кратковременной. Необходимо регулирование кислотности сырья и готового продукта. Наиболее стоек при хранении сыр с рН 5,3—5,6.

Из резюме автора

72338. О составе свободных аминокислот в рассольных сырах. Кюркчян В. Н., Шахбазян Б. А.

Айкакан ССР Гитутюннери Академиа. Зекуйцнер., Докл. АН АрмССР, 1958, **26**, № 3, 163—166

В рассольных сырах (чанах и брынза) при помощи хроматографии на бумаге обнаружены глицин, аланин, тирозин, метионин, фенил-аланин, лейцин, в брынзе найдены также валин и пролин. Свободные аминокислоты, по-видимому, входят в состав остаточного азота, низкое его содержание в рассольных сырах указывает на небольшое кол-во свободных аминокислот. Требуется параллельное исследование аминокислотного состава сыра и рассола.

Из резюме автора

72339. **Исследование сырного камня в зрелом сыре.** Ведяшкин П., Молочн. пром-сть, 1958, № 6, 41—42

Сырный камень, образующийся в толще сыра в процессе его хранения, представляет неоднородную смесь кристаллов с аморфным в-вом, не растворяющуюся в воде, р-ре NH_3, слабых щелочах, и медленно растворяющуюся в холодных конц. к-тах (лучшая растворимость в HNO_3, а при нагревании — в других минер. к-тах). Форма камня шарообразная, окраска белая или желтоватая, вкус и запах нехарактерные, консистенция воскообразная, при старении переходящая в хрупкую, что сопровождается потерей влаги (с 19,1 до 14,7) и уменьшением отношения фосфора к кальцию (с 0,46 до 0,37). Сырный камень состоит из смеси органич. (главным образом белков) и неорганич. в-в (фосфор и кальций, которые составляют основную часть золы — ~60%).

А. Прогорович

72340. **Жир в сухом веществе или абсолютное содержание жира.** Пашке (Fett i. T oder absoluter Fettgehalt. Paschke Bruno), Dtsch. Molkerei-Ztg, 1956, 77, № 16, 527 (нем.)

Обсуждается и подтверждается примерами целесообразность определения содержания жира в сухом в-ве (ЖСВ) при оценке качества сыра, вместо определения абс. содержания жира (АЖ) в нем. А. П.

72341. **Жир в сухом веществе или абсолютное содержание жира.** Хальтенбергер (Fett i. T. oder absoluter Fettgehalt. Haltenberger Otto K.), Dtsch. Molkerei-Ztg, 1956, **77**, № 18, 587—588 (нем.)

По поводу статьи Пашке (см. предыдущий реф.). Предлагается при хим. анализе сыров определять содержание сухого в-ва и АЖ, но не ЖСВ. Н. Б.

72342. **Жир в сухом веществе или абсолютное содержание жира.** Пашке (Fett i. T. oder absoluter Fettgehalt. Paschke Bruno), Dtsch. Molkerei-Ztg, 1956, 77, № 22, 739 (нем.)

По поводу статьи Хальтенбергера (см. предыдущий реф.). Автор подтверждает, что показатель ЖСВ является единственной в любое время воспроизводимой, аналитич. константой сыра, в противоположность АЖ, воспроизводимость которого зависит от многих случайностей. А. Т.

72343. **Покрытие сыров пленкой Фудпласт.**— (Procedeul Foodplast de acoperire a brînzeturilor cu o peliculă de mase plastice.—), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1957, № 8—9, 19—20 (рум.)

Описаны свойства Фудпласта (дисперсия нетоксич. синтетич. смолы), способ покрытия им сыров (расход Фудпласта 1 *кг* на 300 *кг* сыра), а также его преимущества перед другими в-вами, используемыми для этой цели.

А. Марин

72344. **Измерение влажности воздуха сырных подвалов** (Fuktighetsmätning på ostlager. **E. H.**), Svenska mejeritidn., 1958, **50**, № 11, 151—152 (шведск.)

Найдено, что измерением относительной влажности воздуха сырных подвалов пращевым психрометром, получена по сравнению с другими методами измерения наибольшая точность ~ 0—2,2%. К. Герцфельд

72345. **Уксуснокислые бактерии в сыре и других молочных продуктах.** Гибшман М. Р., Докл. Всес. конференции по молочн. делу М., Сельхозгиз, 1958, 365—369

Из 1713 образцов сыра, сметаны и кефирных грибков выделены 311 штаммов уксуснокислых бактерий, которые активно окисляли этанол в уксусную к-ту, давая выход 5—9,6%. Между уксуснокислыми и молочнокислыми бактериями существует симбиоз, при развитии с первыми последние сохраняют жизнедеятельность в молоке в течение 12 месяцев. Уксуснокислые бактерии поддерживают жизнедеятельность также *B. coli-aerogenes* и маммококов.

Из резюме автора

72346. **Новый метод производства бактериальных заквасок.** Банникова Л. А., Докл. Всес. конференции по молочн. делу М., Сельхозгиз, 1958, 361—365

Разработан технологич. режим приготовления сухих заквасок распылительным способом и длительного хранения их без снижения активности.

Из резюме автора

72347. **Холод в молочно-сыроваренной промышленности Норвегии.** Лорентсен, Фрамхус (Il freddo nell'industria lattiero-casearia norvegese. Lorentzen G., Framhus O.), Freddo, 1958, **12**, № 2, 1—3, 5—8 (итал.)

Обзор. Библ. 9 назв. А. П.

72348. **Определение хлористого натрия в молочных продуктах с помощью катионитов.** Подсобляев А. П., Докл. Всес. конференции по молочн. делу. **М.**, Сельхозгиз, 1958, 441—444

Описан метод определения конц-ии NaCl, основанный на его способности к ионному обмену по схеме: катион H + NaCl ⇄ катион Na + HCl. Образованное кол-во HCl определяют алкалиметрич. методом. Для анализа сыра, творожной массы и масла наиболее пригодны катиониты с сильнокислотными свойствами (КУ-2, КУ-1, СБС-Р, вофатит Б) и сульфоуголь. Г. Н.

72349. **Факторы, определяющие качество сырного кекса.** Ворхис (The quality factors in cheese cake production. Voorhees E. M.), Baker's Digest, 1958, 32, № 2, 58—63 (англ.)

Описана технология произ-ва сырных кексов, изготовляемых из молока, сыра, яиц, сахара, масла, сливок с добавлением или без добавления муки и крахмала. Сыр применяют спец. сортов: так называемый пекарский сыр, невшательский и сливочный. Наиболее пригоден пекарский сыр, который выпускается также высушенным на распылительной сушилке. Кексы французского типа изготовляют со взбитыми белками, кексы твердого типа — без белков. Примерная рецептура сырного кекса твердого типа (в *кг*); сливочного сыра 22,7, пекарского сыра 4,5, сахара 6,8, соли 0,057, кукурузного крахмала 0,454, цельных яиц 2,27, желтков 2,27, сливок 4,54 *кг*. При замене дорогостоящих ингредиентов более дешевыми пользуются следующий рецептурой (в *кг*): пекарского сыра 18,14, масла 4,54, растительного шортенинга 4,62, соли 0,28, крахмала 0,45, сухого молока 0,28, яичных белков 0,23, сахара 6,81, яиц 2,268, желтков 2,27, воды 3,71. Г. Н.

72350. **Производство пищевого растворимого казеина.** Воробьев А. И., Тр. Ленингр. технол. ин-т холодильн. пром-сти, 1957, **13**, 41—45

На основании исследования технологич. нормативов и процессов производственного цикла (осаждение казеина HCl и молочной сывороткой, т-ра осаждения, влияние осадителя и кислотной среды, влияние промывки сырца, нетр-ция, режим сушки, физ. свойства и хим. состав сухого казеина, его растворимость, методы исследования, микрофлора и др.) разработан

процесс получения пищевого растворимого казеина для приготовления питательных белковых препаратов и составлены производственная инструкция и технич. условия. Казеин можно вырабатывать на маслоказеиновых з-дах, оборудованных творогомешалками и шкафными сушилками. А. Прогорович

72351. Автоматизация в молочной промышленности. Брайант (Automation in the dairy industry. Bryant J. H.), Butter, Fat and Solids, 1957, 16, № 1, 9—15, 17—19 (англ.)

Рассмотрены перспективы автоматизации различных отраслей молочной пром-сти на базе достигнутой механизации, внедрения электроники и опыта автоматизации аналогичных процессов произ-ва в смежных отраслях пром-сти. М. Бенсон

72352. Молочный сепаратор, приспособленный для центробежной мойки. Херрид, Сверейка (The mechanics of a cream separator cleaned and sterilized by centrifugal force. Herreid E. O., Svereika E.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 12, 1623-1628 (англ.)

Устройство самоочищающегося молочного сепаратора, в котором после работы моющий и дезинфицирующий р-ры подаются центробежной силой под большим напором во все части машины, соприкасающиеся со сливками и обезжиренным молоком. В барабан вставлено гибкое кольцо из стали, покрытой резиной. Кольцо расширяется или сжимается в зависимости от числа оборотов барабана. При скорости, нормальной для сепарирования (~7500 об/мин.), кольцо прижимается к фланцу барабана, плотно закрывая горизонтальные отверстия во фланце. При меньшей скорости кольцо отходит от отверстий и через них внутрь сепаратора может поступать моющая или дезинфицирующая жидкость. Приведены рисунки спец. деталей сепаратора и расчет напряжения гибкого кольца при соответствующих скоростях барабана. М. Бенсон

72353. Высокотемпературный трубчатый пастеризатор. Дейвис (A pioneer in ultra-high. Davis Charless O., Jr), Milk Plant Monthly, 1957, 46, № 9, 13—15 (англ.)

Дана технич. характеристика поточного пастеризатора системы Росуэлл для моментальной поточной пастеризации молока. В горизонтальном цилиндре концентрически установлена двойная труба. Цилиндр и трубы изготовлены из нержавеющей стали. В цилиндр и внутреннюю трубу поступает пар давл. 7 *атм* или выше. Молоко движется спирально тонким слоем по межтрубному пространству, нагреваясь с обеих сторон. Скорость движения молока 2,5—5,5 *м/сек*. Длина труб ~2 *м*. В одном цилиндре с поверхностью нагрева 1,2 *м* одновременно находится <6 *л* молока. Аппарат состоит из 2 цилиндров. Т-ра пастеризации гомогенизированного молока 96,7°, продолжительность 3 сек. Высокая т-ра, большая поверхность нагрева и тонкий слой молока обеспечивают эффективную пастеризацию и стойкость молока, которое хранится в домашнем холодильнике до 30 суток. Большая скорость и турбулентность движения молока, а также кратковременность нагревания предупреждают нежелательные физ.-хим. и вкусовые изменения. Габариты двухцилиндрового аппарата; ширина 0,61 *м*, длина 2,13 *м*, высота 1,83 *м*. Производительность 6000 *л/час*. Пастеризатор Росуэлл особенно удобен для продуктов с высокой вязкостью (смесь для мороженого, шоколадное молоко), которые пастеризуются при 95,6°. Наступающая при этом стабилизация белков снижает потребность в стабилизаторах. М. Бенсон

72354. Измерительная и регулирующая техника — основа экономичного производства. Эссен (Die Meß-und Regeltechnik als Grundlage der wirtschaftlichen Betriebsfünrung. Essen Fritz), Molk.-und Käser.-Ztg, 1957, 8, № 14, 417—419 (нем.)

Обзор развития пневматич. измерительной и регулирующей аппаратуры, применяемой в молочной пром-сти. Р. К.

72355. Об извлечении растительного фермента из цветов *Cynara Scolymus* L. Куку, Ченушару, Тарпо (Contribuţii la extragerea unui cheag vegetal din flori de Cynara Scolymus L. Cucu Viorica, Cenuşaru Florica, Tarpo Elena), Farmacia (Romîn.), 1958, 6, № 2, 125—130 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Для получения растительного фермента для промышленных целей проведены опыты по его экстрагированию из цветов *Cynara Scolymus* L. различными методами, указанными в литературе, с определением выхода и коагулирующей способности препарата. Наилучший выход получен при экстракции 20%-ным спиртом. Полученный растительный фермент обладает коагулирующей способностью по отношению к молоку 1 : 33 000. Установлено оптимальное значение pH и время, в течение которого препарат теряет свою активность. Резюме автора

72356. Мясная промышленность Молдавии. Зуеман В., Мясная индустрия СССР, 1958, № 2, 5—6

72357. Новый способ снятия оперения с водоплавающей птицы. Рябухина Л. М., Высоцкая Е. А., Иловайская Д. П., Сб студ. работ. Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 26—28

Проверен метод полушпарки гусей и уток в горячей воде с введением детергента (Д) (порошок «Новость»), понижающего поверхностное натяжение воды. Установлено, что введение Д в горячую воду обеспечивает полную и быструю смачиваемость пухоперового покрытия, в результате чего достигается быстрая полушпарка, и делает возможным снятие оперения на машинах. Лучший товарный вид после ощипки имели тушки уток, обработанные 0,2%-ным водн. р-ром Д при 54—55°, и тушки гусей, обработанные 0,4%-ным р-ром Д при 60°; продолжительность полушпарки 35—45 сек. А. Прогорович

72358. Повышение вкусовых качеств мяса птицы. Прево А., Шафров В., Мясная индустрия СССР, 1958, № 2, 19

Исследовано влияние рыбной муки в кормовом рационе цыплят (бройлеров) у кур-несушек на вкусовые качества их мяса и рекомендованы нормы введения рыбной муки и рыбьего жира в рационы птицы. А. П.

72359. Определение убойных выходов индеек. Прегулова Т. В., Рожкова В. А., Булыгина Н. А., Парамонова Т. В., Сб. студ. работ Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 28—29

Установлено, что с повышением категории упитанности индеек выход потрошеной тушки и жира возрастает и соответственно уменьшается кол-во отходов. А. П.

72360. Новые достижения в обработке и консервировании мяса. Беганович (Nova dostignuća u preradi i konzerviranju mesa. Beganović A.), Veterinaria (Jugosl.), 1957, 6, № 4, 630—635 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 21 назв. А. П.

72361. Влияние влажности поверхностных тканей мяса на его сохраняемость. Хикс, Скотт, Викери (Influence of water insurface tissues on storage of meat. Hicks E. W., Scott W. J., Vickery J. R.), Food Preserv. Quart., 1956, 16, № 4, 72—[illegible] (англ.)

Рассмотрена зависимость между состоянием воды в поверхностных слоях мясных туш и скоростью ее испарения, размерами усушки, микробиологич. изменениями, цветом и внешним видом продукта при охлаждении и хранении. Отмечено, что ввиду неоднородного состава тканей скорость испарения влаги с разных участков поверхности туши неодинакова и не поддается точному математич. расчету. Предложено влажность поверхности туш измерять отношением скоростей испарения воды на туше и на влажном теле идентичной геометрич. формы при равных условиях охлаждения. В процессе хранения при постоянном режиме влажность поверхности быстро уменьшается. После 6 недель хранения при —1,4° и относительной влажности воздуха 93% влажность поверхности туш составляла 43% от влажности, установленной в течение 1-й недели. Потеря влаги при замораживании горяче-парных туш меньше, чем общая потеря ее при замораживании с предварительным 24-часовым охлаждением, но при дальнейшем хранении мяса потери в первом случае были больше. Приведены данные о влиянии поверхностной влажности мясных туш и скорости испарения на микрофлору и внешний вид мяса. Библ. 8 назв. Г. Любовский

72362. **Влияние периодического облучения при разных температурах на качество говяжьего фарша.** **Кейн, Бабл, Андерсон** (The effect of intermittent radiations and concomitant increase in temperature during radiation on the acceptability of ground beef. Cain R. F., Bubl E. C., Anderson A. W.), Food Technol., 1956, **10**, № 11, 537—540 (англ.)

Образцы фарша облучали потоком γ-лучей интенсивностью 1,27 · 10[6] ф.э.р в час в один прием в течение 95 мин., в 2 приема по 47 мин. 37 сек., в 4 приема по 24 мин. 45 сек., в 8 приемов по 11 мин. 53 сек.; перерывы между облучениями 4 часа. Общая доза облучения 2,01 · 10[6] ф.э.р. Установлено, что специфич. запах облучения уменьшается с увеличением числа периодов облучения. Неустойчивые к облучению микробы погибают при дозе облучения 1 мега ф.э.р. Устойчивые к облучению бактерии быстрее погибают при непрерывном облучении. Перекисное число (ПЧ) жира уменьшается с увеличением периодичности облучения с 0.849 до 0,112, интенсивность окраски пробы с тиобарбитуровой к-той (I) увеличивается. С изменением т-ры облучаемого фарша запах облучения не меняется, но ухудшается с ростом дозы облучения. При 35,5° наблюдается максим. бактерицидное действие облучения. ПЧ жира при одной и той же дозе облучения снижается с повышением т-ры, а при одной и той же т-ре увеличивается с ростом дозы облучения. Интенсивность окраски пробы с I при одной и той же дозе возрастает с повышением т-ры образцов; с увеличением дозы облучения при одной и той же т-ре интенсивность окраски снижается тем сильнее, чем ниже т-ра образцов. При 71° окраска пробы с I не меняется резко при изменении дозы облучения. С. Елманов

72363. **Обезвреживание мяса, обсемененного возбудителем листереллеза.** **Селиванов А. В., Гриницына Г. А.**, Ветеринария, 1958, № 6, 37—38

Исследована выживаемость листерелл в мясе (баранине) при разных сроках и режиме хранения, а также при термич. обработке и посоле. Установлено, что созревание баранины, обсемененной возбудителем листереллеза, не оказывает вредного действия на *Listerella monocytogenes.* Проваривание баранины в течение 1, 2 и 3 час. убивает бактерии. Замораживание мяса в течение 20 дней при —10, —23° не оказывает губительного действия на жизнеспособность и патогенность листерелл. При крепком посоле мяса в течение 20 дней листереллы сохраняют культуральные и патогенные свойства. А. Прогорович

72364. **Опыт замораживания субпродуктов без предварительного охлаждения.** **Шилин Г.**, Мясная индустрия СССР, 1958, № 2, 50—51

Субпродукты поступали в морозильную камеру из убойного цеха спустя 1—4 часа после отделения их от туши с т-рой 20—26° и замораживались до т-ры —10° —15° в толще в течение ~ 44 час. при т-ре в камере —17°. Потери веса субпродуктов, замороженных без охлаждения, снизились до 1,3—2 раз по сравнению с обычным способом замораживания. А. П.

72365. **Замораживание битой птицы в Дании.** **Андерсен** (Refrigerazione del pollame in Danimarca. Andersen S. A.), Freddo, 1958, **12**, № 1, 33—36 (итал.)

В Дании после второй мировой войны значительно возросли потребление и экспорт птицы, что вызвало усовершенствование методов замораживания. Г. Н.

72366. **Добавление жира в колбасные изделия.** **Коттер** (Der Fettzusatz zu Wurstwaren. Kotter L.), Vieh- und Fleischwirtsch., 1957, № 2, 37 (нем.)

Обсуждается вопрос об излишнем добавлении жира при составлении фарша для сырокопченых и вареных колбасных изделий. Установлено, что добавление жира > 50% к весу фарша ухудшает качество готового продукта. На качество полукопченых колбас этот фактор не влияет. И. Шахунянц

72367. **Использование проходников и синюг для выработки высокосортной колбасы.** **Аренс А., Лебедова Р.**, Мясная индустрия СССР, 1958, № 2, 51

Предложена предварительная обработка проходников и синюг H_2O_2 в кислой среде, удаляющая характерный для них неприятный запах. На 100 *кг* кишечной оболочки требуется 100 *л* холодной воды, 1,5 *л* 30%-ной H_2O_2 и 0,15 *л* 80%-ной CH_3COOH. А. П.

72368. **Развитие микрококков в вареном окороке.** **Мак-Дивитт, Хассеман** (Growth of micrococci in cooked ham. McDivitt Maxine E., Husseman Dorothy L.), J. Amer. Diet., Assoc., 1957, **33**, № 3, 238—242 (англ.)

Исследовали рост возбудителей пищевых отравлений, в частности *Micrococcus pyogenes* var. *aureus*, при заражении ими окороков, приготовленных и хранившихся в условиях, близких к домашним. Бескостные окорока в виде рулетов запекали в электрич. печи в открытых формах при 150° до достижения внутри т-ры 77°. Окорока, зараженные микрококками, хранили 48 час. при 30° и до 14 дней при 4°. Приведено кол-во микрококков в сыром и вареном окороке. Установлено, что некоторые микрококки выживали при т-ре, рекомендуемой для варки (77°). Наиболее быстрое развитие микроорганизмов в вареном окороке происходило между 3 и 18 час. хранения при 30°, хотя эти образцы не имели никаких видимых признаков непригодности в пищу. При 4° не наблюдалось заметного роста микрококков на протяжении 14 дней. Необходимо быстрое и эффективное охлаждение сырых и вареных окороков. В. Крылова

72369. **Опыт приготовления фаршевых консервов.** **Головкина Г. П., Григорьева М. П.**, Сб. студ. работ. Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 7—8

Проведены опыты по изготовлению фаршевых консервов из дефростированного свиного мяса с легкоплавким шпигом с добавлением в качестве связующего в-ва свиной шкурки (для предупреждения выделения бульона при стерилизации). Свиную шкурку добавляли при куттеровании фарша в кол-ве 5—10%. Консервы имели хороший вкус и запах, упругую консистенцию, бульон не выделялся. А. П.

72370. Бактериологическая оценка процесса производства консервов из свинины и говядины. Хендрих, Щербинский (Ocena bakteriologiczna cyklu przetwórczego konserwy wieprzowej i wolowej. Hendrich Zenon, Szczerbiński Bronisław), Roczn. Państw. zakl. hig., 1957, **8**, № 4, 391—400 (польск.; рез. русск., англ.)

Проведено бактериологич. исследование (на присутствие анаэробных бацилл, *E. coli, Streptococcus faecalis* и коагулязо-положительных стафилококков) предназначенного для произ-ва консервов мяса до и после разделки туши, фарша после измельчения мяса на мясорубке, вареного и измельченного головного мяса, сырого фарша, смешанного с вареным фаршем из головного мяса, и фарша после стерилизации в банках. Установлена высокая степень бактериальной загрязненности консервного сырья; в процессе разделки туши кол-во бактерий понижается. Наиболее обсемененным материалом в процессе произ-ва консервов является вареное и измельченное мясо свиных голов, которое вызывает бурный рост бактериальной флоры в фарше перед стерилизацией. Из резюме авторов

72371. Качественное исследование мясного бульона в натуральных мясных консервах. Лёринц, Кёрменди (Huslevek és un natur húskonzervek minősėgi vizsgálata. Lőrincz Ferenc, Körmendy László), Élelm. ipar., 1956, **10**, № 9, 275—281 (венг.; рез. русск.)

Установлена тесная зависимость показателя рефракции и содержания белков в мясном бульоне. Соотношение мяса и бульона в консервах обусловлено различными факторами (состоянием влаги в мясе, уд. поверхностью, добавлением соли или жировой ткани, промыванием). Авторы считают неправильным, что при определении соотношения мяса и бульона вытопленный жир присоединяют к бульону. Его следует относить к плотной части консервов (мясо, жировая ткань). Из резюме авторов

72372. О быстром определении влаги, жира и соли в мясном сырье, полуфабрикатах и готовых продуктах. Литош, Кожишек, Форштова (K problému rychlého určování vody, tuku a soli v masných surovinách, poloproduktech a produktech. Litoš F., Kožíšek R., Fořtová J.), Průmysl potravin, 1957, 8, № 2, 89—92 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Измельченную пробу (~10 *г*) помещают во взвешенную чашку Петри, сушат при 170—175° в течение 30 мин. и взвешивают с точностью до 0,01 *г*. Содержание жира определяют экстрагированием и взвешиванием жира или остатка или методом, основанным на предварительном разложении белков к-тами. Для определения содержания соли навеску (1—2 *г*) заливают 100 *мл* обессоленной воды и перемешивают стеклянной палочкой в течение 30 мин., добавляют 1—2 *мл* 5%-ного р-ра K_2CrO_4 и (при $\leqslant 40°$) титруют 0,1 н. р-ром $AgNO_3$ до появления красноватой окраски, не исчезающей в течение $^1/_2$ мин. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 59184. Б. Адамец

72373. Пищевой кератин, его свойства и оценка. Мареческ, Кожих, Гербрыхова (Potravinářský keratin, jeho vlastnosti a hodnocení. Mareček Vladimír, Kožich Karel, Herbrychová Anna), Průmysl potravin, 1957, **8**, № 9, 489—491 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Показано, что кератин при кислотном гидролизе расщепляется легче и полнее, чем казеин и клейковина муки. Раньше всего в гидролизате появляются глутаминовая и аспарагиновая к-ты, серин, глицин, цистин и только потом аминокислоты группы лейцина, основные аминокислоты, валин, метионин и пролин. При колич. определении содержания аминокислот в гидролизате кератина было найдено, что содержание в нем аланина больше, чем по литературным данным. Одновременно в гидролизате кератина, полученного после длительного гидролиза, на двумерной хроматограмме появляются два пятна неидентифицированных аминокислот около пятна серина. Установлено, что наиболее полное улавливание азота происходит при сжигании пробы по методу Элека и Соботки. Ю. Романов

72374. Применение высоковольтных катодных лучей для уничтожения бактерий из группы сальмонелл в жидком, замороженном и сухом яичном белке. Никкерсон, Чарм, Бролье, Локхарт, Проктор, Лайнуйвер (Use of high-voltage cathode rays to destroy bacteria of the Salmonella group in liquid and frozen egg white and egg white solids. Nickerson J. T. R., Charm S., Brogle R. C., Lockhart E. E., Proctor B. E., Lineweaver H.), Food Technol., 1957, **11**, № 3, 159—166 (англ.)

Определены дозы облучения, необходимые для уничтожения бактерий *Salmonella typhimurium* и *Salmonella senftenberg* в атмосфере воздуха, O_2 и N_2, и влияние облучения на вкус белка и приготовленных из него продуктов. Источником катодных лучей служил электростатич. генератор Ван-де-Граафа с энергией 3 *Мэв*. Установлено, что средние дозы, необходимые для инактивации бактерий в сухом белке, составляют 700 000 ф. э. р. (а в засахаренном виде 1 000 000 ф.э.р), в жидком белке 230 000—300 000 ф.э.р, в замороженном белке 150 000—260 000 ф.э.р. Характер атмосферы имеет весьма малое влияние на размер инактивирующей дозы. Вкус, объем и структура кекса, приготовленного с применением облученного белка, не отличается в заметной степени от кекса из необлученных белков. В некоторых случаях увеличивается продолжительность взбивания белков. В заметной степени уменьшается стабильность пены взбитых белков, подвергавшихся облучению. С. Светов

72375. Органолептическая оценка качества свежей рыбы. Марелич (Kako ćemo sačuvati kvalitet ribe. Marelić Dinko), Morsko ribarstvo, 1958, 10, № 3, 59—60 (сербо-хорв.; рез. англ.)

72376. О вкусовых качествах рыбных продуктов и их стойкости при хранении. Биглер (Die gegenseitige Beeinflussung von Geschmack und Haltbarkeit bei Fischwaren. Biegler Peter), Fischwaren- und Feinkostind., 1956, **28**, № 9, 174—176 (нем.)

Рассмотрены методы консервирования рыбы посолом и замораживанием. Обсуждены результаты опытов по замораживанию и хранению свежей сельди (С) в альгинатном желе. Перед замораживанием С погружают в р-р альгината, содержащий соли, способствующие желеобразованию и снижающие т-ру замерзания до (—4) — (—5°), и к-ту, кол-во которой определяет продолжительность замораживания. На 40 *кг* сухого желе берут 6 *л* молочной к-ты (80%) и воды до 1000 *кг*. После укладки в коробки С заливают желе и замораживают. Замороженная С в желе в течение 12 мес. полностью сохраняла исходные свойства. После обжаривания С по вкусу была лучше свежей, и в процессе обжарки почти отсутствовал специфич. запах жареной С. Замораживание С в желе начинают применять в пром-сти для хранения филе С, в частности, как сырья для копчения и для хранения наживки. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 56468. А. Юдиц

72377. Загнивание рассола (предназначенного для посола рыбы при низкой температуре) и меры к его предотвращению. Таникава, Томиёс

Мотохиро, Рэйто, Refrigeration, 1957, 32, № 357, 474—481 (японск.)

72378. **Вакуум-упаковка копченой или замороженной рыбы в пакеты из пластикатов.**— (Ambalarea peștelui afumat sau congelat sub vid în pungi de mase plastice.—), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1957, № 8—9, 13 (рум.)

Обзорная статья с кратким описанием преимуществ и недостатков хранения копченой и замороженной рыбы в отсутствие воздуха в пакетах из различных синтетич. пленок с подкладкой из алюминиевой фольги или без нее. А. Марин

72379. **Актуальные проблемы исследований по обработке рыбы. Лудорф** (Aktuelle Probleme der Fischverarbeitungsforschung. Ludorff W.), Allgem. Fischwirtschaftszeitung, 1957, 9, № 39—40, 22, 24 (нем.)

Обсуждаются проблемы, поставленные рыбообрабатывающей пром-стью перед научными учреждениями ФРГ, в частности, вопросы подбора хим. консервантов для маринадов и презервов, красителей для окраски сайды под лосося и имитации зернистой икры, замены борной к-ты другим консервантом при переработке крабов, окончательного выяснения возможности дальнейшего применения в качестве консерванта гексаметилентетрамина, изолирования микроорганизмов, вызывающих порчу рыбных товаров для их морфологически-физиологич. характеристики и исследования их чувствительности к среде и различным добавкам, выращивания культур гнилостных микробов с целью характеристики их обмена в-в, зависимости от присутствия специфич. в-в, хим. реагентов, напр. глутаминовой к-ты, от общей кислотности и вида применяемой к-ты, изучения влияния пониженных т-р на активность ферментов рыбы. А. Ю.

72380. **О химическом консервировании. Хеннинг** (Gift in der Nahrung? Im Irrgarten der chemischen Konservierung. Henning Wolfgang), Allgem. Fischfirtschaftszeitung, 1957, 9, № 39-40, 16-18 (нем.)

Утверждение о вредности применения хим. в-в для консервирования рыбных презервов (маринадов, анчоусов, салатов и пр.) необосновано. В обычных продуктах питания могут содержаться ядовитые в-ва. Так, щавелевая к-та содержится в шпинате, ревене, щавеле, фасоли. Ядовитое горчичное масло содержится в чесноке, редьке, репчатом луке. Применяемые в рыбной пром-сти хим. консерванты (уротропин, бензойная к-та и ее эфиры и соли, салициловая к-та) не относятся к ядовитым в-вам и применяются в качестве лекарств. Для потребления обычной терапевтич. дозы этих в-в требуется 2—3 *кг* рыбных презервов. А. Юдицкая

72381. **Изучение процесса варки при изготовлении консервов «сардины в масле». Брошан** (Contribution à l'étude de la cuisson dans la fabrication de sardines à l'huile Brochant M.), Rev. techn. ind. aliment., 1958, 5, № 52, 50—53 (франц.)

Рассмотрены изменения, происходящие в сардинах под действием термич. обработки. А. Емельянов

72382. **Определение степени и продолжительности созревания килечных презервов. Черногорцев** А. П., Рыб. хоз-во, 1957, № 3, 82—88

На основании данных по изучению азотистых в-в в процессе созревания и хранения пряной кильки доказана возможность объективно, хим. методами определить продолжительность и степень созревания презервов. Предложен простой и надежный способ установления степени созревания пряной кильки определением кол-ва аминного азота или аминоаммиачного показателя. Приведены расчетные ф-лы и таблицы. Этот способ одновременно позволяет определять продолжительность созревания кильки в зависимости от т-ры и содержания соли. Техника применения предложенного способа показана на четырех практич. примерах. Дано описание методики определения аминного азота, аминоаммиачного показателя и летучих оснований. В. Долговский

72383. **Упрощенная система очистки устриц. Рейнолдс** (A simplified system of mussel purification. Reynolds Nial), Fisch. Invest., 1956, 20, № 8, 18 pp.) (англ.)

На основании исследования различных упрощенных способов мойки устриц в течение промыслового сезона установлено, что отсутствует необходимость сливать воду из моечного резервуара при поступлении на очистку каждой новой партии устриц. Ил на устрицах не препятствует их бактериологич. очистке. Хорошая очистка устриц достигается при толщине слоя в 7,5 *см*, при толщине слоя 15 *см* очистка устриц не всегда бывает удовлетворительной из-за трудности промывки из шланга. При поступлении на очистку новой партии устриц требуется добавлять в резервуар некоторое кол-во свежей воды. Для непрерывной обработки устриц слоем в 7,5 *см* в течение 48 час. глубина воды в резервуаре должна быть $\sim$1 *м*. Промывание устриц в течение 48 час. обеспечивает удовлетворительную очистку при т-рах 1—15° при условии, что первоначальное загрязнение воды составляет до 30 бактерий кишечной группы в 10 *мл*. Л. Кондратьева

72384. **Прозрачные пленки для упаковки рыбопродуктов. Тельге** (Klarsicht- oder Folienverpackung für Fischindustrie-Erzeugnisse. Telge Heinz), Allgem. Fischwirtschaftszeitung, 1957, 9, № 39—40, 42—43 (нем.)

Развитие произ-ва искусств. материалов увеличило ассортимент пленок (П) для упаковки рыбных продуктов. Для упаковки копченого филе сельди, салатов из рыбы и т. п. широко применяют прозрачную упаковку из целлофана и комбинации целлофана с полиэтиленом. Из жестких П (поливинилхлорид, в частности «супротерм», устойчивый к к-там, щелочам и другим реагентам) изготовляют прозрачные коробки, пригодные для хранения на холоду. Основные требования, предъявляемые к упаковочным П: отсутствие запаха и вкуса, прозрачность, влагоустойчивость, устойчивость к действию химикатов, жиров и масел, нечувствительность к действию света, устойчивость к теплу и холоду, паронепроницаемость, газонепроницаемость или, наоборот, газопроницаемость, в зависимости от условий. А. Юдицкая

72385. **Новые направления в аппаратуростроении для получения рыбной муки и жира. Роте** (Neuere Entwicklungen im Apparatebau für die Gewinnung von Fischmehl und Fischöl. Rothe W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 6, 431—433 (нем.)

Указаны отличительные особенности методов произ-ва рыбной муки в Норвегии (огневой), Германии (паровой) и США (экстракционный), их преимущества и недостатки. В последние годы усиленное распространение получили усовершенствованные огневые установки с противоточным процессом. Сырье, поступающее из бункера в пресс, продвигается шнеком в зону нагрева. По выходе из этой зоны сырье в конце шнека спрессовывается, вода и жир выделяются и противотоком направляются обратно вдоль внутренней поверхности шнекового цилиндра в зону нагрева, создавая здесь защитный слой, предохраняющий сырье от пригорания. Спаренная с установкой сушилка создает условия для высокого к.п.д. всей установки. Коэф. теплопередачи поверхности нагрева до 26 *ккал/м²/час/град*. Анализ рыбной муки, полученной в производственных опытах при параллель-

ной работе усовершенствованной и обыкновенной паровой установок, дал соответственно следующие результаты (в %): кол-во белка 69,7 и 65,5, жира 5,8 и 9,3, воды 8,9 и 11,9. Дан эскиз шнека усовершенствованной установки. Г. Шураев

72386. **Изучение физико-химических свойств морских продуктов. III. Релаксация напряжений ткани сушеной каракатицы в жидких средах. Кисимото, Фудзита** (Studies on physico-chemical properties of marine products and related substances. III. Stress-relaxation in dried cuttle-fish in liguid media. Kishimoto Akira, Fujita Hiroshi), Нихон суйсан гаккайси. Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1956, 22, № 5, 297—300 (англ.)

Для выяснения природы поперечных связей структуры ткани сушеной каракатицы (К) применяли метод хим. релаксации. Образцы ткани после их набухания в дистил. воде при 10° в течение суток вытягивали в воде до достижения 3% удлинения и закрепляли в вытянутом состоянии. Затем, после слива воды и заполнения камеры соответствующим реагентом, производили (каждый раз на новом образце) замер изменения во времени напряжения образцов под действием 2.5 *M* р-ра мочевины (I), 0,2 *M* р-ра $NaHSO_3$ и 0,1 *M* р-ра HCl. Под действием I и HCl напряжение образцов быстро падало до 0, причем HCl более эффективна. Под действием $NaHSO_3$ релаксация напряжений протекала медленнее, и конечная его величина составляла 0,7 первоначальной. Действие I объясняют вероятным разрывом водородных связей сетевидной структуры К, что согласуется с увеличением под действием этого реагента среднего мол. веса между узловыми точками структуры. Предполагают, что HCl разрушает наиболее чувствительные к действию кислоты связи, напр. солевые связи. Образец К, подвергавшийся действию HCl, после промывки и вторичного помещения в воду, после растяжения не показал начальной величины напряжений. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 59200.

А. Юдицкая

72387. **Изучение азотсодержащих составных частей пищевых продуктов при помощи ионообменных смол. I. Выделение фракции аминов из экстракта высушенного кальмара. Кусакавэ, Кодзима** (Studies on nitrogenous constituents in food by ion exchange resins, (I) Isolation of amine fraction from squid (dried) extract. Kusakabe Hiroo, Kojima Yoshihisa), Кагаку кэнкюдзё хококу Repta Scient. Res. Inst., 1956, 32, № 6, 221—223 (японск.)

72388. **Пищевые гигиенические исследования омаров. Линзерт** (Lebensmittelhygienische Untersuchungen von Hummern. Linsert H.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, 7, № 23—24, 270—271 (нем.)

Исследованы признаки, определяющие в живом или снулом состоянии омары подверглись кулинарной обработке. И. Ш.

72389. **О компонентах кофе. Сообщение I. Полярографическое определение хлорогеновой кислоты. Сообщение II. Спектрофотометрическое определение кофейной и хлорогеновой кислот. Кальцолари, Фурлани-Донда** (Sui costituenti del caffè. Nota I. Polarografia dell'acido clorogenico. Nota II. Dosaggio spettrofotometrico degli acidi caffeico e clorogenico. Calzolari Claudio, Furlani Donda Anita), Ann. chimica, 1957, 47, № 11, 1256—1266; 1267—1279 (итал.)

I. Разработан полярографич. метод определения хлорогеновой к-ты (I). Восстановление I осуществляется путем насыщения двойной связи >CH=CH< с образованием дигидрохлорогеновой к-ты. Присутствие кофейной к-ты не мешает определению.

II. Разработан спектрографич. метод определения содержания кофейной и хлорогеновой к-т при совместном присутствии. При pH 8—9 определяют величину экстинкции при 329 *мμ* и вычисляют общее кол-во этих к-т, затем по величине экстинкции при 346 *мμ* определяют кол-во хлорогеновой к-ты и по разности находят кол-во кофейной к-ты. Г. Новоселова

72390. **Органические кислоты в ферментированном кофе. Мабрук, Детеридж** (Organic acids in brewed cofee. Mabrouk Ahmed F., Deatherage F. E.), Food Technol., 1956, 10, № 4, 194—[illegible] (англ.)

72391. **Новые тенденции в ферментации табака. Катрейн** (Tendinţe noi în fermentarea tutunului. Kathrein I.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 7, 18—19 (рум.)

Краткое описание различных применяемых и испытываемых способов ферментами табака с различной влажностью, основанных на применении кондиционированного воздуха, сокращающего длительность ферментации до 8,5 суток, электричества — до 9 суток, хим. реагентов, в частности окиси этилена, — [illegible] 48 час. А. М[illegible]

72392. **Исследование ферментации табаков. Сообщение XV. Химические изменения в восточных табаках при обычной и ускоренной ферментациях. Джованноцци** (Studi sulla fermentazione dei tabacchi. XV nota — Variazioni chimiche dei tabacchi orientali in conseguenza della fermentazione extra-stagionale e di quella stagionale. Giovannozzi M.), Tabacco, 1955, 59, № 676—677, 371—382 (итал.; рез. англ.)

Даются результаты исследований хим. изменений в табаке Герцеговина VII зоны округа Лекка при обычной и ускоренной ферментациях. Более значительные изменения компонентов табака происходили при ускоренной ферментации в течение 25 суток при относительной влажности воздуха 70—80% и т-ре 47—[illegible], чем при обычной в течение 45—60 суток; наибольшие изменения претерпевали легко окисляющиеся сахара, и потери их составляли (в %) через 5 суток 7,79, через 10 суток 11,26, через 15 суток 1[illegible], через 20 суток 17,42, через 25 суток 20; в сухом [illegible] потери составляли (в %): через 10 суток 0,34, через 15 суток 0,51, через 20 суток 1,86, через 25 суток [illegible]. Предыдущее сообщение см. Н. Tabakko, Marzo, [illegible] А. М[illegible]

72393. **Методы исследования искусственных красителей в молотом красном перце. Грау, Ландольт** (Normas para la investigación de colorantes artificiales en el pimentón. Grau Carlos A., Landolt Yose Maria), Ind. farmac. venezolana, 195[illegible], № 71—72, 19—24 (исп.)

Обзор. Библ. 19 назв. А. [illegible]

72394. **Механизированная линия производства соевого ферментативного соуса. Гуляев В. Н., [illegible]торжинский В. П.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 6, 5—8

Описана механизированная линия Московского [illegible] пищевых концентратов № 3, на которой производительность труда рабочих повышалась более чем в 4 раза. Соевые бобы моют на шнекобарабанной моечной машине, затем ковшовым элеватором подают во вращающийся стерилизационно-смесительный аппарат, в котором их варят 10—15 мин. при давлении пара 1,5 *атм*, и охлаждают в этом же аппарате 30 мин. до 32—35°. В охлажд. зерно вводят маточную культуру *Aspergillus oryzae* с пшеничной мукой, которую перемешивают с зерном при вращении барабана. Смесь выгружают на наклонный ленточный транспортер и направляют в аппарат для выращивания *A. oryzae*, где ее выдерживают 48 час. с подачей в аппарат кондиционированного воздуха. Готовое коджи [illegible]

ают на волчок с решеткой диам. 5 *мм*, где его измельчают, и затем транспортируют в ферментаторы, в которых выдерживают 48 час., причем т-ра коджи поднимается до 55—60°. Для регулирования т-ры в рубашку ферментатора подают холодную и теплую воду. Готовую массу заливают р-ром NaCl, экстрагирующим в течение 10—12 час. растворимые в воде в-ва. Готовый соус (экстракт) отводится в сборники. Для получения ферментативного соуса без соли или с небольшим кол-вом NaCl сферментированную массу экстрагируют водой или слабым солевым р-ром. А. Емельянов

72395. **Химические добавки в пищевые продукты. Красители. Вардехо-Вивас** (Aditivos quimicos intencionales en los alimentos. Colorantes. Verdejo Vivas G.), Farmac. nueva, 1956, 21, № 237, 555—562 (исп.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 78843.

72396. **Химикаты в пищевых продуктах. Шулц** (Chemicals in foods. Schultz H. W.), J. Amer. Diet. Assoc., 1958, 34, № 5, 492—495 (англ.)

Кратко охарактеризованы роль хим. добавочных в-в, применяемых в пищевой пром-сти и функции контрольного комитета по пищевым продуктам (Food Protection Committee). А. Е.

72397. **Вещества, добавляемые в пищевые продукты. I. Консерванты и консервирование. Адамович** (Strani aditivi u životnim namirnicama. I. Konzervansi i konzervisanje. Adamović Vladislav), Tehnika, 1958, 13, № 2, Prehran. ind., 12, № 2, 29—32 (сербо-хорв., рез. франц.)

Обзор. Библ. 7 назв. Г. Н.

72398. **Исследование методом разделительной хроматографии на бумаге консервантов, производных бензойной кислоты, введенных в состав пищевых продуктов. Жу** (Recherche par chromatographie de partage sur papier des antiseptiques dérivés de l'acide benzoique éventuelement incorporés aux denrées alimentaires. Joux J. L.), Ann. falsific. et fraudes, 1957, 50, № 581—582, 205—211 (франц.)

Проведено определение содержания в пищевых продуктах бензойной, ортохлорбензойной, парахлорбензойной, салициловой, параоксибензойной к-ты и некоторых эфиров параоксибензойной к-ты (метиловый, пропиловый и бутиловый). Консерванты извлекали смесью равных объемов этилового и петр. эфиров. Описан общий метод извлечения производных бензойной к-ты, идентификация их при помощи нисходящей разделительной хроматографии на бумаге, а также предварительный анализ с помощью круговой хроматографии. Л. Михельсон

72399. **Химический канцерогенез и его значение в отношении применения синтетических красителей при производстве пищевых продуктов. Сноэйнк** (De chemische carcinogenese en haar betekenis voor het gebruik van synthetische kleurstoffen in voedingsmiddelen. Snoijink J. J. A.), Chem. en pharmac. techn., 1956, 12, № 6, 98—100 (гол.)

72400. **Значение проницаемости для упаковки пищевых продуктов. Чарлтон, Де-Лонг** (The role of permeability in food packaging. Charlton F. S., DeLong R. F.), Paper. Film and Foil Converter, 1956, 30, № 5, 23—25 (англ.)

72401. **Применение тонкой холоднокатанной жести горячего лужения в консервной промышленности. Локшин Я. Ю., Глуз Д. С., Малярчук Ю. Т.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 5, 19—21

Опыты по изготовлению различной тары из тонкой жести и применению ее в консервной пром-сти показали возможность использования ее для произ-ва цельнотянутых и сборных банок емкостью до 0,5 *л* для молочных, мясных, овощных и рыбных консервов. Резюме автора

72402. **Поверхностноактивные вещества для пищевой промышленности. Часть 3. Эйлуорд** (Substances tensio-actives pour les industries alimentaires. 3-e part. Applications. Aylward Francis), Rev. ferment. et inds aliment., 1958, 13, № 1, 29—35 (франц.)

Рассмотрены вопросы, связанные с применением поверхностноактивных в-в при произ-ве кондитерских изделий, хлеба и других мучных изделий, а также маргарина и других пищевых продуктов. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 51807. Г. Н.

72403 К. **Новое в технике и технологии хлебопекарного производства (По материалам III Междунар. конгресса по хлебопечению в Гамбурге). Горошенко М. К.,** М., Пищепромиздат, 1958, 165 стр., илл., 5 р. 75 к.

72404 К. **Масло. Мор, Кёнен** (Die Butter. Mohr Walter, Koenen Karl. Hildesheim, Milchwirtsch. Verl. Mann, 1958, 628 S., ill., 60.— DM) (нем.)

72405 К. **Технология лососевой и частиковой соленой икры. Кизеветтер И. В.,** М., Пищепромиздат, 1958, 128 стр., илл., 3 р. 75 к.

72406 П. **Пищевой продукт и способ его изготовления. Ривоч** (Food products and method of making the same. Rivoche Eugene Joel). Пат. США 2791508, 7.05.57

Патентуется способ изготовления новой пищевой основы для введения в нее молотого, гранулированного или дробленого пищевого продукта, напр., плодов, ягод, овощей, крахмала, муки, белков и белковых продуктов, и образования искусств. пищевых продуктов. Способ применим для изготовления искусств. теста для хлеба или кекса с относительно низким содержанием муки, для мгновенного изготовления десертных желейных продуктов при низкой т-ре, а также искусств. жареного ломтиками картофеля с различным содержанием картофеля и без него. Различное пищевое сырье диспергируют на холоду в тиксотропном полугеле, образованном коллоидом с водой и содержащем суспендированную в нем тонкодисперсную, легко растворимую пищевую соль щел.-зем. металла, пищевую к-ту, трудно растворимую при низкой т-ре и легко растворимую при высокой т-ре. Кол-ва соли и к-ты должны быть достаточны для образования геля в холодной воде, но не достаточны для затвердевания геля. Полученный гель нагревают для растворения указанной к-ты, при этом подкисление р-ра вызывает освобождение растворимых ионов щел.-зем. металлов и превращение полугеля в необратимый твердый гель. После тепловой обработки последнего получают жесткую структуру, не обладающую свойствами геля. Пример. Для изготовления искусств. жареного ломтиками картофеля 1 *г* стандартной альгиновой к-ты малой или средней вязкости смешивают с 0,12 *г* Са-карбоната и 12 *г* крахмала. 13 *г* крахмала смешивают с 0,5 *г* лимонной к-ты. 100 *г* воды при ~ 20° помещают в смеситель и при большой скорости перемешивания добавляют смесь альгиновой к-ты, Са-карбоната и крахмала, перемешивают в течение 2—5 мин., прибавляют смесь крахмала с лимонной к-той, перемешивают еще в течение 5—10 сек. Затем полужидкую смесь подают через трубку, в которой в течение 2—10 мин. образуется гель, по выходе из трубки нарезаемый тонкими дисками. Последние падают в горячую воду и варятся вначале при 199°, а затем при 182°. Ломтики перед обжариванием содержат ~20% крахмала. Г. Новоселова

72407 П. **Пекарский порошок. Новицкий** (Baking powder. Novitsky Peter) [General Foods Corp.]. Пат. США 2793121, 21.05.57

В пекарский порошок, содержащий Na-алюминиевые квасцы (I), кислый фосфат Са (II), двууглекис-

лый щел. металл и кукурузный крахмал (КК), вводят безводн. сульфат Са (III) в соотношении III : II как 1,16—1,6 : 1. Примерные составы пекарских порошков (в %): 1) двууглекислого Na (IV) 30, I ~ 20, II ~ 8.7, III ~ 14,2 и КК ~ 27,1. 2) IV ~ 30, I ~ 17,5, II ~ 10,5, III ~ 17,1 и КК ~ 24.9. 3) IV ~ 30, I ~ 15, II ~ 11,9, III ~ 19,2 и КК ~ 23,9. 4) IV ~ 30, I ~ 10. II ~ 15, III ~ 24,1 и КК ~ 20,9. А. Емельянов

72408 П. Улучшение качества продуктов, содержащих пищевые добавки. Моррисон, Аллен (Improvements in or relating to food products containing food adjuncts. Morrison Gilbert Stewart, Allen Russell James Laurence) [Monkhouse & Glasscock, Ltd.]. Англ. пат. 745384, 22.02.56

Патентуется способ произ-ва сухого пищевого продукта, содержащего ароматизирующий компонент, который для сохранения аромата заключен в помаду. 56 вес. ч. сахарного песка и 14 вес. ч. глюкозы смешивают с 14 вес. ч. воды, смесь нагревают до 93°, выдерживают при этой т-ре до растворения песка и глюкозы, затем т-ру поднимают до 119° и снижают до 54°. Сироп сбивают до образования помады и охлаждают до комнатной т-ры. Готовую помаду нагревают до 79°, смешивают с земляничной эссенцией, содержащей ~95% конц. натурального земляничного сока и ~ 5% синтетич. эфиров и отливают в резиновые лотки с ячейками. Полученные порции весом ~ 9 *г* помещают в упаковку с сухим желейным десертным продуктом, который перед употреблением смешивают с водой или молоком. Г. Новоселова

72409 П. Способ обработки соли. Такэда Йодзюра, Ядзаки Ясус [Такэда сёкурё кабусики кайся]. Японск. пат. 1840, 19.03.55

Патентуются способ сбраживания соевой массы и аппаратура для этого процесса. В плотно закрытый аппарат вертикального типа помещен смешивающий шнек, заключенный в открытый сверху и снизу цилиндр. Между стенками цилиндра находится змеевик. Бобы и воду (можно с добавлением крахмалистых в-в) подают в аппарат сверху, подогревают и перемешивают до пастообразного состояния. Массу охлаждают, вносят *Aspergillus oryzae*, 1—2 суток без доступа воздуха перемешивают, получают закваску, добавляют соль и закваску на крахмалсодержащем сырье, осуществляют главное брожение и последующую обработку, фильтруют и прогревают. Пример. В аппарат емк. 50 *л* помещают 5 *кг* обезжиренных соевых бобов и 20 *л* воды, перемешивают и 1 час пастеризуют при 110—120°. Полученную пасту при перемешивании охлаждают в течение 7 мин. до 40°, вносят *A. oryzae*, выдерживают в спокойном состоянии 10—15 час. при 30—35°, перемешивают 24—48 час. и получают пастообразную закваску, которую переносят в бродильный чан. Если необходимо, то предварительно в массу добавляют 6 *кг* соли (конц-ия 18%) и 4 *кг* крахмалистой закваски и главное брожение осуществляют 1 месяц при 25—40°, а последующее брожение также 1 месяц при 15—20°, затем фильтруют под давлением и прогревают. Приложена схема аппарата. А. Фрадкин

72410 П. Пищевой краситель из биксина. Буцас, Душинский, Шенк (Process to convert bixin to a food color and the resulting product. Buzas August J., Dusinski John M., Schenck Ten Eyck) [Keystone Chemurgic Corp.]. Пат. США 2793124, 21.05.57

Чистый кристаллич. красный биксин из аннато, полученного из семян *Bixa orellana* L., превращают в жирорастворимый желтый краситель, нагревая с уксусной к-той (I) и уксусным ангидридом (в качестве катализатора) и выдерживая смесь в отсутствие воздуха (под слоем инертного газа) до окончания р-ции, затем отгоняют I, и полученный продукт растворяют в триглицериде, напр. триацетине или трибутирине. Пример. 100 вес. ч. биксина и 1000 вес. ч. лед. I помещают в двугорлую колбу, в одно из горлышек вставляют обратный холодильник, другое служит для ввода газа. К смеси добавляют 5 вес. ч. уксусного ангидрида и, пропуская N_2, нагревают смесь до слабого кипения. Через 2—3 часа добавляют еще 5 вес. ч. уксусного ангидрида и нагревают еще некоторое время, затем обратный холодильник заменяют прямым и отгоняют I при низкой т-ре под вакуумом. Остаток обрабатывают р-рителем (продолжая пропускать N_2), перемешивая при 50°. Р-р охлаждают и фильтруют под слоем инертного газа. Около 10% биксина теряется в виде нерастворимого полимера, образованного под действием следов O_2. Спектр поглощения полученного желтого красителя в изопропиловом спирте имеет один максимум при 405 *мμ*, тогда как исходный биксин в тех же условиях показывает два максимума при 460 и 485 *мμ*. Краситель применяют для подкрашивания сливочного масла и маргарина. Г. Новоселова

См. также: Хим. состав пищевых продуктов 28251Бх. Соединения фосфора в пищ. продуктах 27192Бх. Глюкозооксидаза при хранении пищевых продуктов 28237Бх. Определение малатиона в пищ. продуктах 71827. Ферментативные методы исследования 28238Бх. Сушка в пищевой пром-сти 71087. Амилазы пшеницы 27167Бх. Хим. состав овса 27586Бх. Хим. состав чумизы 27588. Молибден в зернах кукурузы 27668Бх. Витамин С в землянике 27639Бх. Хим. состав томатов 27587Бх. α-Амилазы молока 27169Бх. Влияние антиокислителей на вкус молока 28264Бх. Аминокислотный состав белков молока 28268Бх. Кисломолочный напиток курунга 27469Бх. Определение доброкачественности мяса 28252Бх. Пищевые отдушки 71882

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 4)

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

72411. Основы производства пластмасс. Ульсон (Plastvärldens ABC. Olsson John), Plastvärlden, 1957, 7, № 7—8, 288, 291—292, 294, 296—298, 301—302 (шведск.)

Обзор методов произ-ва, свойств и применения термореактивных пластиков и термопластов. Л. Песин

72412. Эластомеры и пластмассы (общие положения). Педерсен (Elastomere og plast, nogle almene relationer. Pedersen H. Leth), Ingeniøren, 1958, 67, № 2, 88—94 (датск.)

Обзор методов получения, строения и свойств основных типов эластомеров, термопластов, термореактивных пластиков, а также высокополимеров, применяемых для производства искусств. и синтетич. волокон и синтетич. смол лакового назначения. Л. Песин

72413. Пластмассы. Кареда (Vestleme plastmassidesi. Kareda A.), Tehnika ja tootmine, 1957, 12, 32—36 (эст.)

Популярная статья о свойствах и применении основных типов пластмасс — термореактивных и термопластов. Л. Песин

72414. **Новые области применения пластмасс. Алхопуро** (Nya användningsområden för plastprodukterna. Alhopuro Ensio), Mercator, 1957, 52, № 45, 753 (шведск.)

Пенопласты на основе мочевиноформальдегидных смол применяют для изоляции трубопроводов, стеклопластики в жилстроительстве (для световых фонарей, балконных стен), акрилаты для осветительных трубок. Л. Песин

72415. **Материалы из пластмасс — в строительство. Дороненков И., Требуков П., Езерский А.,** Строит. материалы, 1958, № 1, 18—21

Освещены вопросы произ-ва некоторых изделий из пластмасс, напр. облицовочных плиток, поливинилхлоридного линолеума, искусств. пиломатериалов и теплоизоляционных материалов. А. Вавилова

72416. **Пластмассы в жилищном строительстве. Розен Б., Шварц Л.,** Бюл. техн. информ. по стр-ву. Главленинградстрой при Ленгорисполкоме, 1958, № 3, 30—32

72417. **Пластмассы в легковом автомобилестроении. Сахриксон** (Plast till bil — och i bil. Zachrison Ake), Plastvärlden, 1957, 7, № 7-8, 304—306, 309, 313—314 (шведск.)

Обзор деталей для автомобилей, изготовляемых в настоящее время из пластмасс. Отмечено, что в новой модели машины «кадиллак» барабан в установке для кондиционирования воздуха, расположенный под верхом кузова, изготовлен из стирольного пластика «Styron 475». Л. Песин

72418. **Применение пластмасс в газовой промышленности. Сальвадори** (Utilizzazione delle materie plastiche nell'industria del gas. Salvadori O.), Gas (Ital.), 1957, 7, № 6, 183—184 (итал.)

В газовой пром-сти применяют трубы из полиэтилена (главным образом низкого давления с металлич. соединительной арматурой), ацетобутирата целлюлозы, сополимера стирола с акрилонитрилом и бутадиеном (краластик), жесткого поливинилхлоридного пластика, армированных полиэфирных смол, рильсана. Отмечено, что в настоящее время выпускают трубы из рильсана диаметром только до 70 *мм*, отличающиеся высокой хим. стойкостью и стойкостью к действию р-рителей. Л. Песин

72419. **Применение пластмасс в ракетной технике. Церингер** (Zur Verwendung von Kunststoffen in der Raketentechnik. Zaehringer Alfred J.), Raketentechn. und Raumfahrtforsch., 1957, № 3, 57—59, 77 (нем.)

Обзор. Применение пластмасс в ракетной технике для деталей оболочки, двигателя, электронного оборудования, в качестве горючего в смеси с кислородсодержащими солями и связующего для твердого и жидкого ракетного топлива, для уплотнений и защиты различных частей ракеты. Библ. 9 назв. Л. Петрова

72420. **Применение пластмасс в ракетной технике. Итокава Хидэо,** Раба дайдзэсуто, Rubber Digest, 1958, 10, № 2, 2—6 (японск.)

72421. **Пластмассы и проблемы гидроизоляции. Бов** (Plastiques et problèmes d'etanchéité. Bove Pierre), Rev. gén. étanch. et isolat., 1957, 9, № 29, 11, 13, 15 (франц.)

Приведены требования, предъявляемые к пластмассам, применяемым для кровли и гидроизоляции, а также возможность изготовления этих материалов. С. Иофе

72422. **Пластмассы. Шестерни из пластмасс. Русселль** (Les mataères plastiques. Engrenages on matière plastique. Rousselle G.), Mach.-outil franç., 1957, 22, № 119, 99, 101, 103; № 120, 99, 101, 103, 105 (франц.)

Обзор. Рассмотрены методы изготовления шестерен из древесины, текстолита, гетинакса, фибры и полиамидов (I) и их характеристика. Приведены физ.-мех. и термич. свойства основных типов I, применяемых для изготовления шестерен. Дана номограмма для расчета допустимых нагрузок на шестерни из I, древесных пластиков и фенольного текстолита, в зависимости от скорости вращения. Библ. 11 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 69161. Л. Песин

72423. **Пластмассы в производстве каблуков для дамской обуви. Беклин** (Plasterna kan höja skokvaliteten. Bäcklin Bengt), Plastvärlden, 1957, 7, № 7—8, 316—318, 320, 322 (шведск.)

Пластмассы на основе ацетилцеллюлозы, ацетобутирата целлюлозы, акрилатов, пленки майлар применяют для изготовления каблуков. Л. Песин

72424. **Пластмассовые трубы. Павли** (Muoviputkista. Pawli E.), Tekn. kem. aikakauslehti, 1957, 14, № 18, 461, 463 (финск.; рез. англ.)

Рассмотрены пластмассы, наиболее пригодные для изготовления труб. Приведены данные по хим. стойкости полиэтилена, ацетилцеллюлозы, сарана, поливинилхлорида и политетрафторэтилена. Отмечено, что в Финляндии быстро развивается произ-во труб из пластмассы для различных целей. Из резюме автора

72425. **Трубопроводы из пластмассы в целлюлозно-бумажных предприятиях. Мак-Лафлин** (Plastic piping in b. c. pulp and paper mills. McLaughlin J. J.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1958, 59, № 2, 77—80 (англ.)

Рассмотрены пластмассы, применяемые для изготовления труб, их свойства и применения. А. Сафьян

72426. **Методы идентификации пластмасс. Иосида Самон,** Кобунси, 1957, 6, № 67, 31—36 (японск.)

Обзор. Рассмотрены основные методы идентификации пластмасс по физ., термич., оптич. и хим. свойствам. Библ. 37 назв. В. Иоффе

72427. **Идентификация пластмасс и высокополимеров. Убальдини** (Ensayos para la identificacion de plasticos y de altos polimeros. Ubaldini Ivo), Industria y química, 1957, 18, № 3, 163—165, 168 (исп.)

Описаны предварительные опыты по исследованию пластиков (поведение при нагревании и сжигании, сухой перегонке, нагревании с 25%-ной H_2SO_4 и определение характерных элементов); приемы распознавания фенолов, формальдегида, мочевины и меламина в аминопластах, идентификации анилиновых смол, поливинилацетата, поливинилового спирта, кумароновых смол, нитроцеллюлозы, поливинилхлорида, хлоркаучука и неопрена. Л. Песин

72428. **Идентификация пластмасс. Желен** (Identification des matières plastiques. Gelin René), Offic. matières plast., 1957, 4, № 41, 57—63 (франц.)

Описаны предварительные методы распознавания пластмасс: сжиганием, сухой перегонкой, обработкой 25%-ной H_2SO_4, определением растворимости в воде и в различных органич. р-рителях, определением флуоресценции, элементарным анализом, применением р-ции Либерманна — Шторха — Моравского. Л. Песин

72429. **Методы испытания электрических характеристик пластмасс. Зур** (Elektrische Prüfverfahren für Kunststoffe. Suhr H.), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 10, 374—376 (нем.)

Описаны методы испытания: внутреннего, объемного и поверхностного электрич. сопротивления; tg угла диэлектрич. потерь и диэлектрич. проницаемости; пробивной напряженности; дугостойкости и др. Приведено сравнение методик, предписанных германскими (DIN) и американскими (ASTM) стандартами, а также рекомендуемых Международной электротехнич. комиссией. С. Шишкин

72430. **Определение теплопроводности пластических масс. Неринг** (Zur Ermittlung von Wärmeleitzahlen

von Kunststoffen. Nehring O.), Kunststoffe-Plastics, 1957, 4, № 3, 265—268 (нем.)
См. РЖХим, 1958, 6358.

72431. Испытание полиэтиленовых труб и фиттингов на сопротивление давлению. Сэнно, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 9, 556—558 (японск.)
Описаны основные принципы испытаний на механич. прочность и, в частности, на сопротивление давлению и предел прочности при растяжении труб и фиттингов, изготовленных из полиэтилена высокого давления. В. Иоффе

72432. Первое в Японии производство полиэтилена. Кумэ, Коацу гасу кёкайси, J. Soc. High Pressure Gas Ind., 1957, 21, № 7, 274—281 (японск.)
Описана принципиальная схема получения полиэтилена высокого давления, а также изложены основные этапы исследовательских работ, проведенных в Японии, по изучению процесса полимеризации этилена под высоким давлением. В. Иоффе

72433. Новый завод по производству полиэтилена в США.— (New U. S. polythene plant.—), Plastics, 1958, **23**, № 244, 17 (англ.)
Кратко описан з-д по произ-ву полиэтилена низкого давления, пущенный в эксплуатацию в ноябре 1957 г. (Батон-Руж, Луизиана), с годовой производительностью в 22 650 *т*. С. Перлин

72434. Полиэтилен, полученный по методу Филлипса. Ямагути Сигэру, Пурасутиккусу, Japan Plast., 1957, 8, № 10, 19—24 (японск.)
Описаны основные свойства полиэтилена (I), полученного полимеризацией этилена под давл. 30—40 *атм* и при т-ре 100—150°, в присутствии катализатора CrO_3 на алюмосиликатном носителе. Указаны методы переработки I в изделия литьем под давлением, непрерывным выдавливанием, вакуум-формованием, на пленочных машинах. Рассмотрено применение I для изготовления труб, электроизоляционных изделий, волокна, антикоррозийных покрытий и др. В. Иоффе

72435. Полиэтилен, полученный по методу Филлипса. Айхара, Кагаку когё, Chem. Ind (Japan), 1957, 8, № 11, 996—1002 (японск.)
Рассмотрены перспективы развития произ-ва полиэтилена в США и проведено сравнение физ., механич., хим. и электрич. свойств полиэтилена высокого и низкого давления, а также основные области применения полиэтилена низкого давления. В. Иоффе

72436. «Хостален» — полиэтилен низкого давления, выпускаемый в ФРГ. Зоммер («Hostalen» El nuevo polietileno de baja presión producido por Farbwerke Hoescht A. G. Francfort (M) — Alemania. Sommer Heriberto), Plásticos, 1957, **4**, № 22, 40—51, 66 (исп.)
Описаны строение полиэтилена низкого давления — «хостален» (I), его механич., диэлектрич. и хим. свойства; ассортимент I промышленного выпуска; технологич. параметры переработки I в изделия литьем под давлением, экструзией (труб диам. 127 *мм*, листовых материалов и нитей), прессованием, вакуум-формованием, спеканием; применение I. Л. Песин

72437. Окисление полиэтилена под действием света и его стабилизация. Йокосэ, Ватанабэ (Yokose K., Watanabe M.), Сумитомо дэнки, Sumitomo Electr. Rev., 1957, № 66, 12—19 (японск.; рез. англ.)
Исследовано влияние УФ-лучей на свойства полиэтилена. Ухудшение свойств объясняют возникновением аутокаталитич. р-ции, в результате которой появляются карбонильные и ненасыщ. радикалы. Для стабилизации полиэтилена добавляют $\geqslant 2\%$ тонкоизмельченной и тщательно диспергированной канальной газовой сажи. Из резюме автора

72438. Некоторые особенности полипропилена. Кондо, Дэнсэн дзихо, 1957, **10**, № 10, 28—29 (японск.)
Дана характеристика «изотактического» полипропилена, выпускаемого итальянской компанией Montecatine под марками Moplen № 1 и №2, и приведены физ.-мех. и электрич. свойства их. В. Иоффе

72439. Применение «астралона» в картографии. Вальтер, Бекке (Astralon im kartographischen Sektor. Walter Reinhard, Becke Joachim), Kunststoffe, 1958, 48, № 3, 141—144, 3, 4 (нем.; рез. англ., исп.)

72440. Стабилизация поливинилхлорида. Гендерсон (Stabilization of PVC. Henderson Bradford), Canad. Plast., 1957, Nov., 66—67, 70 (англ.)
Дан обзор стабилизаторов (различные мыла, эпоксисоединения, оловоорганич. соединения, аминопроизводные и др.), их свойств и влияния на качество изделий из поливинилхлорида. Л. Чернина

72441. Листы из жесткого поливинилхлорида для промышленного применения. Сайто (Saito T.), Касэн гэппо, Japan Chem. Fibres Monthly, 1957, 10, № 12, 46—50 (японск.)
Кратко описаны физ.-мех. свойства и марки жестких поливинилхлоридных листов, изготовленных в Германии (HP 101 и Vinidur). В. Иоффе

72442. Оборудование из винипласта на химических предприятиях. Синодзаки, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 9, 551—555 (японск.)
Описано применение труб, вентиляционных устройств из винипласта для облицовки оборудования и различных емкостей. В. Иоффе

72443. Поливиниловые смолы в строительной промышленности. Симор (Vinyls in the building industry. Seymour Malcolm), Plastics Ind., 1957, 15, № 8, 24, 26—27 (англ.)
Описаны преимущества поливиниловых смол и их применение в качестве покрытий для стен, полов и потолков в жилых и общественных зданиях.
Л. Чернина

72444. Методы производства фторсодержащих смол. Часть II. Котори, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 9, 837—843 (японск.)
Обзор. Библ. 45 назв. Часть I см. РЖХим, 1958, 45078. Н. Л.

72445. Тефлон, его свойства, методы переработки и применение. Рейтер (Teflon, jeho vlastnosti, zpracování a použití. Reiter R.), Strojírenství, 1957, 7, № 11, 861—864 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)
Обзорная статья. Л. Песин

72446. Применение полиэфирных смол. Хаяси, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 9, 787—791 (японск.)
Приведены физ.-мех., электрич. и хим. свойства полиэтилентерефталата (I), свойства волокна из I, основные характеристики пленки «Майлар», а также области применения волокна из I (фильтраты для хим. пром-сти, шланги, канаты, электроизоляционные материалы и др.). В. Иоффе

72447. Возможности применения эпоксидных смол в судоремонте. Берштейн В., Елин И., Коган Н., Морск. флот, 1958, № 1, 10—12
Рассмотрено применение эпоксидных смол в судоремонте (в составе конструкционных клеев, паст для устранения дефектов в литье и эксплуатируемых деталях, в лакокрасочных покрытиях). А. Вавилова

72448. Переработка полиэфирных прессматериалов. Брендель (Wie wird PREMIX verarbeitet? Brendel Hugo), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 12, 453—455 (нем.)
Описано изготовление полиэфирных пресскомпозиций («премиксов») по непрерывному и периодич. ме-

тоду, свойства и особенности получаемых материалов, их переработка прессованием и пресслитьем.
Л. Петрова

72449. **Полиэфирные пресскомпозиции. Уэрш** (Polyester premix molding compounds. Wirsch W. E.), Plastics Technol., 1957, 3, № 10, 805—808 (англ.)
Рассмотрены состав, процесс смешения и условия прессования полиэфирных пресскомпозиций. Приведены 3 рецептуры и некоторые физ.-мех. свойства полиэфирных пресскомпозиций на основе смол «параплекс».
Л. Петрова

72450. **Новое в фенольных смолах. Шваб** (Advances noted in phenolic resins. Schwab E. G.), S. P. E. Journal, 1958, 14, № 1, 60 (англ.)
Сообщение о выпуске фирмой Bakelite новой марки фенольной смолы BMM-7000, имеющей быструю скорость отверждения.
Л. Чернина

72451. **Исследование сопротивляемости поли-ε-капролактама к действию микроорганизмов. Бомар** (Beitrag zum Studium der Widerstandsfähigkeit des Poly-ε-Kaprolaktams gegen Mikroorganismen. Bomar M.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 8, 287—289 (нем.)
Исследовали влияние мономерного (МК) и полимерного (ПК) ε-капролактама на рост микроорганизмов (МО): *Monilia sitophilia, Penicillium brevi-compactum, Penicillium spezies, Aspergillus niger, Mucor racemosus* и др. Установлено, что при повышенных конц-иях МК является ядом и подавляет или прекращает рост МО; при очень малых конц-иях МК в некоторых случаях способствует их росту. На чистые пленки ПК МО не оказывают разрушающего действия. Пленки, загрязненные в-вами, являющимися питательной средой, быстро разрушаются. Поэтому ПК может служить упаковочным материалом только для в-в, не являющихся питательной средой для МО.
С. Савина

72452. **Полиорганосилоксаны и их применение. Эймс** (Silicones and their applications. Ames J.), J. Scient. Instrum., 1958, 35, № 1, 1—8 (англ.)
Описаны строение, способы произ-ва, свойства и области применения жидкостей, каучуков, пластмасс, лаков и гидрофобизирующих составов на основе кремнийорганич. полимеров. Библ. 14 назв.
А. Казакова

72453. **Полиорганосилоксаны в машиностроении. Фигвер** (Silikone im Maschinenbau. Figwer Eduard), Maschinenwelt und Elektrotechnik, 1958, 13, № 5-6, 77—83 (нем.)
Описано применение полиорганосилоксановых материалов — жидкостей для диффузионных насосов и гидросистем, смазок, прокладок из силиконового каучука, лаков и пластмасс — для изготовления оборудования.
А. Казакова

72454. **Возможность применения полиорганосилоксанов в различных отраслях промышленности. Ридле** (Die Verwendungsmöglichkeiten der Silicone. Riedle R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 12, 1105—1106 (нем.)

72455. **Применение пластмасс вместо стекла и керамики. Хёгберг** (Plaster i konkurrens med glas och porslin. Högberg Hilding), Plastvärlden, 1957, 7, № 10, 467, 469, 472—473, 475, 477—480 (шведск.; рез. англ.)
Обзор. Приведены сравнительные данные механич., хим., оптич. и электрич. свойств пластмасс, стекол и керамич. материалов. Отмечено, что армированные стеклопластики применяют в тех областях, где ранее применяли стекло и керамику, и что конструктор должны учитывать это обстоятельство при разработке новых видов изделий. Библ. 11 назв.
Из резюме автора

72456. **Слоистые стеклопластики на основе полиэфирных смол. Хейнер** (Des résines polyesters-verre dites «stratifiées». Heiner H.), Mécanic, 1957, № 11 (франц.)
Описано применение листовых просвечивающих стеклопластиков (СП) для фонарей в крышах и в проемах, для балконов, навесов, кровли и перегородок. СП на основе полиэфирных смол имеют светопропускаемость 85—92%; поглощение ИК-лучей 0,18 *ккал/м час·град*; уд. в. 1,5; вес 1 $м^2$ 2 *кг*; водопоглощение за 24 часа 0,1—0,2%; прочность (при 20°) на растяжение 800 $кГ/см^2$, на изгиб 1200 $кГ/см^2$, модуль упругости 900 $кГ/мм^2$, допустимую нагрузку на кровлю 150 $кГ/м^2$. СП полностью поглощают УФ-лучи. С. Иофе

72457. **Испытание полиэфирных смол на удельную ударную вязкость. Судзуки**, Кикай-но кэнкю, Sci. Mach., 1957, 9, № 8, 927—932 (японск.)
При изучении уд. ударной вязкости (УВ) полиэфирных смол и стеклопластиков на их основе установлено, что миним. значение уд. УВ наблюдается при $\sim$ 20°. Это объясняется тем, что УВ полиэфирной смолы оказывается большей при высокой т-ре и меньшей при низкой т-ре, а у стекловолокна — наоборот. Подробно исследовано также влияние других факторов на УВ стеклопластиков.
В. Иоффе

72458. **Контейнеры из армированных пластиков для реактивных двигателей. Шепард** (Armerad plast i behållare för reamotorer. Shephard L. S.), Plastvärden, 1957, 7, № 10, 444 (шведск.)
В Швеции изготовляют из полиэфирных пластиков контейнеры (К) для хранения и транспортировки реактивных авиадвигателей Rolls Royce RM5 и RM6; размеры (в *м*) К (состоящих из двух половин) длина 4,2, высота 1,6, ширина 1,8, вес 850 *кг*. Для предохранения двигателей от соприкосновения с влажным воздухом в К помещают мешки, наполненные кизельгуром, для создания в К совершенно сухой атмосферы.
Л. Песин

72459. **Полиэтиленовые слоистые материалы. Часть III. Аикава Сумиэ**, Пурасутиккусу, Japan Plast., 1957, 8, № 10, 12—18 (японск.)
Подробно описаны физ.-мех., хим., оптич. и другие свойства пленки, изготовленной путем облицовки целлофана полиэтиленом, и указано, что этот упаковочный материал по многим показателям превосходит другие упаковочные материалы. Часть II см. РЖХим, 1958, 23241.
В. Иоффе

72460. **Пеноматериалы. Бернхард** (Vom Wesen der Schaumstoffe und ihren Arten. Bernhard P.), Prakt. Chem., 1957, 8, № 12, 392—393 (нем.)
Краткий обзор методов получения, свойств и применения пенопластов, пенобетона, пеностекла, микропористой резины (из латекса).
Л. Песин

72461. **Применение поропласта из полистирола в качестве теплоизоляционного материала для трюмов судов, используемых для перевозки рыбы. Гото**, Фунэ-но кагаку, 1957, 10, № 9, 70—75 (японск.)
Приведены физ.-мех. и теплоизоляционные свойства поропласта из полистирола и его применение. В. И.

72462. **Теплоизоляционный материал для трюмов и рефрижераторных судов.** Фунэ-но кагаку, 1957, 10, № 9, 77—79 (японск.)
Кратко описаны свойства поропласта из полистирола и технология его применения.
В. Иоффе

72463. **Новые отечественные иониты. Пашков А. Б.** В сб.: Материалы Совещания по применению ионного обмена в цветн. металлургии. М., 1957, 25—42
Обзор. Рассмотрены получение, свойства и применение сильнокислотных катионитов, слабоосновных анионитов (А), А промежуточной основности и сильноосновных А. Библ. 53 назв.
А. Вавилова

72464. **Применение синтетических клеев. Бур** (Het toenemend gebruik van synthetische lijmen. Boer R. de), Plastica, 1957, 10, № 12, 930—933 (гол.)

Для склейки древесины в современной промышленной практике применяют мочевино- и фенолформальдегидные смолы, а также поливинилацетатные эмульсии; последние широко применяют также для упрочнения бетона, наклейки отделочных пластмасс на стены и др. Для склейки металлов применяют эпоксидные композиции и смеси фенольных клеев с порошкообразным поливинилацеталем. Л. Песин

72465. **О клеях для склеивания металлов. Цукамото**, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 9, 819—827 (японск.)

Описаны методы определения адгезионных свойств клеев, а также зависимость их от мол. структуры. Приведены свойства клеев, изготовленных на основе поливинилового спирта и, в частности, поливинилового спирта и фурфурола. В. Иоффе

72466. **Склейка и сварка пластмасс. Шварц** (Wann ist das Kleben und wann ist das Schweißen von Kunststoffen vorteilhafter? Schwarz O.), Ind.-Anz., 1957, 79, № 96, 1495—1496 (нем.)

В хим. аппаратостроении узлы и детали из жесткого поливинилхлоридного пластика (I) предпочтительно соединяют сваркой, при монтаже труб из I применяют фланцевые соединения. Отрезки полиэтиленовых труб на практике не склеивают и не сваривают, а скрепляют болтами. Полиакрилаты с целью сохранения оптич. свойств склеивают р-ром полимера в мономере; соединение полиакрилатов с I осуществляют прутковой сваркой. Листовые термопласты (полиизобутилен и ацетобутират целлюлозы), применяемые для обкладки аппаратуры, приклеивают к металлич. поверхности. Л. Песин

72467. **Новые изоляционные материалы в технике слабых токов. Нюмоэн** (Nye isolasjonsmaterialer i svakstrømteknikken. Nymoen Håkon), Elektrotekn. tidsskr., 1957, 70, № 28, 377—381 (норв.)

Обзор свойств и применения в телефонных установках и радиотехнике полистирола, поливинилхлорида, полиэтилена, политетрафторэтилена, политрифторхлорэтилена, полиэфиров, эпоксидных смол, кремнеорганич. полимеров. Л. Песин

72468. **Остаточная деформация изоляционного покрытия из поливинилхлорида. III. Зависимость между остаточной деформацией и результатами испытания на старение в печи Гира. Сиина** ((Shiina N.), Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 6, 415—432, 490 (японск.; рез. англ.)

Проведены испытания на старение изоляционного покрытия, прочность на растяжение и удлинение которых измеряли до и после нагревания, причем испытанию подвергали несколько типов покрытий с различной деформацией, но того же состава и тех же размеров. Установлено, что на результаты испытаний в печи Гира, очевидно, влияет остаточная деформация. С увеличением деформации прочность на растяжение и удлинение сохраняется дольше, а модуль эластичности падает. Часть II см. РЖХим, 1958, 69191. Из резюме автора

72469. **Устройство и эксплуатация гидравлических прессов для формования пластмасс. Прессы, формующие изделия методом выдувания. Кобаяси Седзи, Цудзита Торуо**, Пурасутиккусу, Japan Plast., 1957, 8, № 10, 45—51 (японск.)

См. РЖХим, 1958, 48749.

72470. **Новая машина для измерения толщины пленки во время изготовления. Эванс, Морган, Манн, Мейсон** (A new machine for measuring the thickness of sheet material during production. Evans J. C., Morgan I. G., Mann B. S. W., Mason F. C. P.), Compressed Air and Hydraul., 1957, 23, № 261, 77—81 (англ.)

Описана новая машина для непрерывного измерения толщины пленок из пластич. материалов. Измерение проводится без сжатия материала и достигается точность ±0,5 μ для пленок, имеющих толщину в пределах 0,025—0,5 *мм*. В. Лапшин

72471 П. **Сополимеры изоолефинов и полиолефинов, модифицированные дивинилароматическими соединениями. Уэлш, Вильсон, Тернер** (Divinyl aromatic modified isoolefin — multiolefin copolymers. Welch Lester M., Wilson Howard L., Turner Luther B.) [Research and Engineering Co.]. Пат. США 2781334, 12.02.57

Полимер, растворимый в углеводородах, получают сополимеризацией при т-ре от 0° до —164° (лучше от —40 до —164°) 95—99,5% изоолефина, содержащего 4—5 атомов С, 0,5—30% алифатич. диолефина, содержащего 4—8 (лучше 4—6) атомов С и 0,1—0,8% (лучше 0,1—0,4% от веса изоолефина) дивинилбензола в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса (напр., $AlCl_3$). Р-рителем в процессе служит галогеналкан, содержащий 1—2 атома С (напр., CH_3Cl). В качестве изоолефинов применяют, напр., изобутилен (96—99,5%-ной чистоты), а в качестве полиолефинов — изопрен, бутадиен и подобные соединения. При этом бутадиен лучше применять в кол-ве 30—10 ч., а изопрен — в кол-ве 5—0,5 ч. на 100 ч. суммы олефинов. Описываемые сополимеры имеют мол. в. 25 000—100 000 (по Штаудингеру), йодное число 1—50 и после обработки серой представляют собой эластичные продукты с пониженной хладотекучестью. Пример. В реактор, охлажденный жидким этиленом до —103°, помещают 97 ч. изобутилена 98,5%-ной чистоты, 3 ч. изопрена 96%-ной чистоты и 0.4% (от веса изобутилена) дивинилбензола и добавляют CH_3Cl в 3-кратном кол-ве по отношению к объему исходных мономеров, а затем 150 ч. р-ра $AlCl_3$ в CH_3Cl (конц-ия 0,2%). По окончании полимеризации продукт обрабатывают теплой водой для удаления р-рителя и не вошедших в р-цию мономеров. А. Петрашко

72472 П. **Способ изготовления тонких изделий из политетрафторэтилена. Грей** (Process for making thin articles of polytetrafluoroethylene. Gray Roland M.) [United States Ceramic Tile Co.]. Пат. США 2781552, 19.02.57

Способ состоит в том, что из порошкообразного политетрафторэтилена (степень измельчения 30—50 меш) холодным прессованием под давл. 140—700 *кГ/см²* прессуют бруски или стержни и нагревают их при 320—400°; при этом происходит спекание отдельных частиц в монолит; полученные бруски нарезают на тонкие заготовки толщиной ⩽ 1,6 *мм*, нагревают до т-ры > 320°, формуют в холодной прессформе под давл. 105—1400 *кГ/см²* и охлаждают под давлением. Описываемым способом прессуют прокладки, манжеты, сальники, диафрагмы и другие изделия. А. Петрашко

72473 П. **Получение негорючих композиционных пластмасс** (Perfectionnements apportés aux procédés pour l'obtention de mélanges plastiques, notamment incombustibles, ainsi qu'aux produits en résultant) [Jacqueau Berjonneau & Cie]. Франц. пат. 1115000, 2.05.56

Для получения гомог. пластич. масс, состоящих из несовмещающихся между собой компонентов (напр., НК или СК и поливинилхлорид), в смесь вводят по крайней мере 2 в-ва, совместимые порознь с каждым из компонентов и между собой. Напр., к НК добавляют упрочняющее в-во (5—30% модифицированной фенолформальдегидной смолы), а к винильной смоле — сополимер винилацетата и винилхлорида. В композицию можно вводить также пластификаторы, сообщающие негорючесть (хлорированный дифенил, трикрезилфо

фат или соль триэтаноламина и сульфаминовой к-ты). Материал применяют для изготовления эластичных негорючих изделий. Пример композиции (в вес. ч.): НК 100, кумарониндненовая смола 10, поливинилхлорид 120, сополимер винилхлорида и винилацетата 25, трикрезилфосфат 110, газовая сажа 70, окись цинка 5, стеариновая к-та 1, меркаптобензтиазол 0,8, сера 6. Материал не загорается при нагревании пламенем газовой горелки в течение 5 мин. Сопротивление разрыву 150 *кГ/см²*, удлинение 400%. Ю. Васильев

72474 П. Получение прессованных крупногабаритных изделий из волокнистого материала и поливинилхлорида в качестве связующего. Ланг, Бартель, Ладевиг, Ханс, Рейхельт, Клаусс, Шедлих (Verfahren zur Herstellung großflächiger Preßteile aus einem faserigen Füllmaterial mit Polyvinylchlorid als Bindemittel. Lang Kurt, Barthel Wolfgang, Ladewig Wilhelm, Hans Fritz, Reichelt Werner, Klauss Erich, Schädlich Alfred). Пат. ГДР 12376, 22.11.56

Для получения листов больших размеров из поливинилхлорида (I) и волокнистого материала смешивают 30%-ную водн. дисперсию I, обработанную для понижения степени дисперсности добавлением коагулянтов (NaCl), и водн. суспензию волокнистых в-в, осаждают, обезвоживают под вакуумом или под давлением, высушивают и формуют в прессформе, нагретой до 175° под давл. 40—50 *кГ/см²*. В композицию берут приблизительно равные кол-ва волокна и связующего. В массу с целью повышения механич. прочности листов можно впрессовывать проволочную сетку или ткань. Напр., 5 *кг* отходов хлопка (линтер со средней длиной волокна после обработки в голландере 3—7 *мм*) и 15 *кг* измельченной древесной еловой массы с влажностью 50% перемешивают в голландере при 40%-ной конц-ии. 16 *л* 50%-ной дисперсии I разбавляют 8 *л* воды, при постоянном перемешивании вводят 20%-ный р-р NaCl, пока выпадение частиц I не закончится и добавляют еще 800 *г* NaCl. Полученную кашицу через сито прибавляют к целлюлозной смеси и перемешивают 20 мин. Полученную пульпу разбавляют до 1%-ной конц-ии в форме с отсосом, заранее наполненной нужным кол-вом воды. Воду отсасывают, отжимают массу до 60%-ной влажности, помещают на решетку и сушат при 120° в циркулирующем воздухе. Заготовку формуют под прессом при нагревании. Ю. Васильев

72475 П. Пластификация пергалогенированных полимеров. Пассино (Plasticization of perhalocarbon polymers. Passino Herbert J.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2748098, 29.05.56

Пластифицированные полимеры и сополимеры перфторолефинов получают полимеризацией исходных мономеров периодич. или непрерывным способом в присутствии политрифторхлорэтилена, имеющего консистенцию от масло- до воскообразной, в качестве пластификатора. Соотношение мономера и пластификатора 50:1—1:1. Р-цию проводят в водн. среде при 10—50° и давлении, обеспечивающем жидкофазное состояние мономера ($\sim$7 *кГ/см²*), в присутствии неорганич. перекиси (напр., пербората Na), в кол-ве 0,5—5% от веса мономеров. Образующийся твердый полимер отделяют от воды и не вошедшего в р-цию мономера, который возвращают в процесс, и сушат. Описанным способом получают полимеры тетрафторэтилена, перфторпропилена, перфторбутадиена, перфторстирола, сополимер перфторстирола и перфторбутадиена и другие подобные сополимеры. К описанию приложена схема технологич. процесса. А. Петрашко

72476 П. Гидролиз поливиниловых сложных эфиров. Кьюклер (Hydrolysis of polyvinyl esters. Kuechler William L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2783218, 26.02.57

Гидролиз твердых поливиниловых эфиров (поливинилацетата) производят в водн. среде в присутствии 2—25% кислых катализаторов; при этом получают твердый поливиниловый спирт. В реакционную смесь вводят агент, предохраняющий получаемый полимер от растворения в воде (соли щел. металлов и угольной, серной, фосфорной, соляной к-т, а также $CaCl_2$ или H_3BO_3). Поливинилацетат применяют в измельченном (10—40 меш) состоянии. Пример. 50 *г* поливинилацетата (вязкость 1 *М* р-ра в бал. 400—800 *спуаз*) вводят в р-р, содержащий 180 *г* воды, 51 *г* H_2SO_4 (98%-ной), 30 *г* лед. CH_3COOH и 39 *г* H_3BO_3. Смесь нагревают до 105° в течение 70 мин. Полученный продукт р-ции выделяют фильтрацией и промывают сначала ледяной водой, а затем метанолом. В процессе р-ции гидролизуется 97% ацетатных групп. Выделенный поливиниловый спирт растворяется в горячей воде и не выпадает после охлаждения. А. Петрашко

72477 П. Способ и оборудование для изготовления пленок из поливинилового спирта. Герман, Хенель, Винклер (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Polyvinylalkoholfilmen. Herrmann Willy O., Haehnel Wolfram, Winkler Heinz) [Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 960852, 28.03.57

Способ изготовления пленок из поливинилового спирта (I) состоит в том, что ленту из подходящего материала пропускают через ванну с р-ром I, высушивают и отделяют пленку I от бесконечной подложки. В случае изготовления кашированных пленок на ленту, покрытую р-ром поливинилового спирта, под малым давлением накладывают ленту из необходимого материала. Напр., бесконечную ленту из поливинилхлорида покрывают 5%-ным р-ром некаля и пропускают через нагретый до 70° 12%-ный р-р высоковязкого I. Скорость движения ленты составляет 4—5 *м/час*. На расстоянии 20 *см* от поверхности ванны с обеих сторон ленту сушат ИК-лучами на отрезке > 1 *м*. Далее сухую пленку снимают с обеих сторон подложки при резком перегибе последней на направляющих валиках под углом $\sim$ 90°. Получают прозрачную бесконечную пленку из I толщиной 30 μ. Способ применяют для изготовления рельефной и окрашенной пленки и жиростойкой бумаги, покрытой I. Ю. Гордонов

72478 П. Эмульсионная сополимеризация метакриловых соединений (Procédé d'obtention de copolyméres méthacryliques en émulsion) [Cie Française des Plastiques Industriels]. Франц. пат. 1115001, 18.04.56

Метакриловые сополимеры получают эмульсионной сополимеризацией мономеров ф-лы $CH_2{=}C(X)COOR$, где X — H или одновалентный радикал и R — алкил. В качестве мономеров используют, напр., метиленмалонат или метиленцианацетат. Сополимеры применяют для эмульсионных красок и в качестве вспомогательных в-в для текстильной и кожевенной пром-сти. Напр., смесь 500 *г* воды, 430 *г* бутилметакрилата и 70 *г* метиленэтилмалоната нагревают до 80° и при перемешивании вводят в р-р 20 *г* 25%-ного лаурилсульфата NH_4, растворенного в 200 *мл* воды. Т-ру вновь поднимают до 80°, добавляют 3 *г* персульфата NH_4 в 50 *мл* воды. Поднимают т-ру до 85° и выдерживают 30 мин. при сильном перемешивании. Используемый метиленмалонат содержит значительное кол-во полимера и его можно применять без предварительной очистки. Ю. Васильев

72479 П. Удаление стабилизаторов, содержащих тяжелые металлы из полимеризуемых жидкостей. Вольф, Моргнер (Verfahren zur Entfernung Schwermetalle enthaltender Stabilisatoren aus polymerisationsfähigen Flüssigkeiten. Wolf Friedrich,

Morgner Manfred) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 12395, 26.11.56

Для удаления стабилизаторов, содержащих тяжелые металлы, из жидкостей, подлежащих полимеризации (напр., из акриловой к-ты), их обрабатывают ионообменными смолами, напр. аминосмолами, модифицированными карбоновыми к-тами с двойной связью в α-положении или нитрилами. Напр., в 60%-ный водн. р-р акриловой к-ты, стабилизированной $CuSO_4$, вводят аминосмолу, модифицированную акрилонитрилом. Бесцветный адсорбент окрашивается при встряхивании с р-ром к-ты в сине-зеленый цвет. Через 15 мин. отсасывают от смолы легко полимеризуемый бесцветный фильтрат. Ю. Васильев

72480 П. Способ получения кальциевых солей полиакрилатов. Гансалес (Polymer separation method for calcium polyacrylates. Gonzáles Reginald N.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2782183, 19.02.57

Порошкообразные Ca-соли полиакриловой к-ты получают гидролизом полиакрилатов в присутствии CaO. Продукт р-ции получают в виде суспензии, которую осаждают, отделяют фильтрацией при т-ре $> 75°$ (лучше $> 85°$) и сушат при этой же т-ре. В частности, в качестве исходного полимера используют полиакрилонитрил. В процессе р-ции омыляется и выделяется в виде NH_3 66—74% содержащегося в полимере азота. В качестве исходных в-в могут быть использованы также сополимеры акрилонитрила ($\geqslant 75\%$) с винилхлоридом, стиролом, винилацетатом и другими мономерами (до 25%). А. Петрашко

72481 П. Порошкообразные хрупкие полиакрилаты. Йост, Фредерик (Friable polyacrylate powders. Yost John F., Frederick Ilse B.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2751367, 19.06.56

Композиционный материал для укрепления почв представляет собой смесь: а) 100 вес. ч. продукта р-ции полиакриловой к-ты, акрилонитрила, акриламида или алкилакрилатов с основанием, имеющим константу диссоциации $\geqslant 1{,}8 \cdot 10^{-5}$; этот продукт имеет мол. в. $\geqslant 88\,000$; б) $\geqslant 50$ вес. ч. инертного порошкообразного в-ва с абсорбирующей способностью по отношению к воде $\geqslant 42\%$ и уд. весом в сухом уплотненном состоянии $< 4{,}8$ *г/см³*; в) полиоксиалкилена с мол. в. 200—4000, этерифицированного ацильным остатком, содержащим 8—22 атома С. Указанную композицию смешивают с непылящим твердым материалом, имеющим уд. вес в сухом уплотненном состоянии $> 4{,}8$ *г/см³*, со средним размером частиц > 10 μ (помол частиц тоньше 60 меш, < 20 вес.% материала имеет помол тоньше 325 меш). В частности, композиция содержит 100 вес. ч. полиакрилонитрила с уд. вязкостью $\sim 1{,}5$, гидролизованного основанием, $\geqslant 50$ вес. ч. порошкообразного в-ва с абсорбирующей способностью по отношению к воде $\geqslant 50\%$ и уд. весом в сухом уплотненном состоянии < 4 *г/см³* и 2—6 вес. ч. полиоксиалкилена с мол. в. 400—2500, этерифицированного, как указано выше. Композицию смешивают с 10—100% (от веса абсорбента) непылящего твердого материала с уд. весом в сухом уплотненном состоянии $> 7{,}2$ *г/см³* и с указанным выше размером частиц; в качестве такого материала применяют инфузорную землю. Гидролиз акрилонитрила осуществляют смешением 12—13%-ной водн. дисперсии полимера с 50%-ным водн. р-ром основания из расчета 0,8 моля NaOH на 1 моль акрилонитрила. Смесь нагревают при $\sim 95°$ и непрерывном перемешивании, полученный продукт сушат и измельчают. В качестве смачивателя применяют полиэтиленгликоли или полипропиленгликоли, этерифицированные ацильными радикалами жирных к-т. Примерная рецептура композиции (в %): гидролизованный полиакрилонитрил 40; полиэтиленгликоль с мол. в. 400, этерифицированный рицинолевой к-той, 1,5; абсорбент 43,8, известняк 15. Состав абсорбента (в %): SiO_2 93, Al_2O_3 2,3, Fe_2O_3 1,56, MgO 1,34; уд. вес в сухом уплотненном состоянии 1,92—2,56 *г/см³*, абсорбирующая способность по отношению к воде 65%. А. Петрашко

72482 П. Переработка отходов полиметилметакрилата (Procédé de transformation des déchets de polyméthacrylate de méthyle en produits industriellement utilisables) [Cie Francaise des Plastiques Industriels]. Франц. пат. 1114639, 16.04.56

Отходы полиметилметакрилата деполимеризуют при 350—400° и фракционируют деполимеризат в присутствии бутанола. Деполимеризат можно также омылять и полимеризовать продукты гидролиза. Напр., 300 *г* деполимеризата, полученного пиролизом полиметилметакрилата, растворяют в 700 *мл* воды, содержащей 120 *г* Na_2CO_3 и смесь перемешивают до полной гомогенизации р-ра. Растворение сопровождается сильным выделением тепла. Добавляют 3 *г* персульфата К и выдерживают смесь 12 час. при 70°. Получают 1 *кг* 30%-ного р-ра полиметакрилата Na в виде густой массы, разбавляемой перед применением. Ю. Васильев

72483 П. Получение полимеризуемых четвертичных аммонийных производных (Composés d'ammoniums quaternaires polymérisables et leur procédé de préparation) [Ciba (Soc. An.)]. Франц. пат. 1113173, 26.03.56

Полимеризуемые четвертичные аммонийные производные простых виниловых эфиров имеют по крайней мере 1 четвертичную аммонийную группу, не связанную метиленовой связью с гетероатомом, и реакционноспособный заместитель в аммонийной группе, напр. эпоксипропильный радикал или радикал, имеющий атом Н, связанный с атомом N. Эти соединения получают обработкой виниловых эфиров в-вом, способным превращать третичные аминогруппы в четвертичные аммонийные соли (напр., диметилсульфатом, эпихлоргидрином, или хлорацетамидом). Исходные виниловые эфиры имеют по крайней мере 1 третичную алифатич. аминогруппу, не связанную двойной связью, или 1 шестичленный гетероцикл, не имеющий двойных связей у атома N. К числу таких соединений относятся в-ва ф-л $[(C_4H_9)_2N(CH_3)R]^+[OSO_3CH_3]^-$ $[R'N(CH_3)R]^+[OSOCH_3]^-$, $[(C_2H_5)_2NR''R]^+Cl^-$, $[(C_2H_5)_2NR'''R']^+Cl^-$ или $[R'NR'''R]^+Cl^-$, где R — радикал ф-лы $-CH_2CH_2OCH{=}CH_2$, R′ — радикал, образующий вместе с атомом N морфолинил, R″ — радикал ф-лы $-CH_2CHCH_2O$ и R‴ — радикал ф-лы $-CH_2CONH_2$. Вышеуказанные соединения полимеризуют в р-ре или эмульсии или сополимеризуют со стиролом, *н*-бутилакрилатом, акриламидом, акрилонитрилом или изобутилакрилатом. Напр., смесь 14,3 ч. β-диэтиламиноэтилвинилового эфира и 9,35 ч. хлорацетамида нагревают 6 час. на кипящей водяной бане при перемешивании. По охлаждении отделяют декантацией 0,3 ч. неизмененного винилового эфира и растворяют вязкую реакционную массу в 23 ч. воды. Получают 50%-ный р-р соединения ф-лы $[CH_2{=}CHOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2CH_2CONH_2]^+Cl^-$, который полимеризуют без дальнейшей очистки. Ю. Васильев

72484 П. Получение продуктов полимеризации (Produits de polymérisation, procédé pour leur préparation et pour leur application) [Ciba (Soc. An.)]. Франц. пат. 1112997, 21.03.56

Сополимеры получают полимеризацией сложных эфиров или амидов к-т, у которых спирт. остаток или заместитель в амидной группе содержит по крайней мере 1 четвертичную аммонийную группу, не связанную метиленовой связью, или имеет, по крайней мере, 1 третичный ионогенный атом N. Заместители в четвертичной аммонийной группе могут представлять

собой алифатич. остатки, гетероциклич. или ароматич. радикалы, имеющие только одно шестичленное кольцо. Среди этих заместителей должен быть остаток, имеющий реакционноспособную группировку, напр., эпоксипропильный или ацетамидный радикал, содержащий, по крайней мере, 1 атом H у атома N. В качестве таких соединений применяют производные акриловой к-ты ф-л $[CH_2{=}C(R)CONHCH_2CH_2CH_2NR_2'$-$CH_2CONH_2]^+Cl^-$, где R — H и R′ — CH_3 или C_2H_5, а также R — CH_3 и R^1 — C_2H_5 и соединения ф-л $[CH_2{=}CHCONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2CH_2CHCH_2O]^+Cl^-$ или $[CH_2{=}CHCOOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2CH_2CONH_2]^+Cl^-$. Вторым компонентом при сополимеризации служат винилацетат, акрилонитрил, акриламид или стирол. Полимеризацию проводят в эмульсии или р-ре. Продукты применяют в текстильной пром-сти для облагораживания тканей из полиамидного волокна. Напр., смесь 17 ч. *N*-[(β-диэтиламино)этил]акриламида и 9,35 ч. хлорацетамида нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане; добавляя к остывшему продукту 26 ч. воды, получают 50%-ный р-р соединения ф-лы $[CH_2{=}CHCONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2CH_2CONH_2]^+Cl^-$, который затем вводят в сополимеризацию с винильными производными.
Ю. Васильев

72485 П. Получение полимеризуемого нитрила и полимеры на его основе (Nitrile polymérisable et produit polymère en dérivant) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1114896, 17.04.56

Тетрацианэтилен (I) получают р-цией малононитрила с S_2Cl_2, взятыми в мол. соотношении от 1 : 2 до 2 : 1, в присутствии жидкого инертного разбавителя при 50—125°. Образовавшийся I выделяют сублимированием и полимеризуют в присутствии катализатора, а также других мономеров. Напр., 70 ч. S_2Cl_2 медленно добавляют в течение 6 час. к р-ру 33 ч. малононитрила в 600 ч. $CHCl_3$ при нагревании на водяной бане с обратным холодильником. Нагревание продолжают еще 20 час., после чего отгоняют $CHCl_3$. В конце отгонки происходит экзотермич. р-ция, и на стенках колбы отлагается твердый кристаллич. налет I. Остаток экстрагируют эфиром и после отгонки эфира получают 18 ч. сырого I, который очищают сублимацией при 100° и давл. 1—2 *мм* рт. ст. Для полимеризации I в сосуд, содержащий N_2, вводят 51,2 ч. I и 454 ч. стирола и нагревают смесь до 155—175° в течение 22 час. Полученный продукт растворяют в бензоле, осаждают сырой сополимер 7930 ч. метанола, отфильтровывают и сушат. Выход 360 ч. Содержание связанного I в сополимере 8,73%, мол. в. 2090.
Ю. Васильев

72486 П. Предварительная термическая обработка дисперсий винильных полимеров, в частности полиакрилонитрила, и полученные модифицированные полимеры (Procédé de traitement therbicue préalable des dispersions de résines vihyliques, en particulier de polyacrylonitrile, et polymère modifié ainsi obtenu) [Polymer Industrie Chimiche (S. p. A.)]. Франц. пат. 1112465, 14.03.56

Винильный полимер, состоящий частично или полностью из полиакрилонитрила или из модифицированного поливинилхлорида, легко эмульгируемый и не набухающий на холоду в р-рителях, дающий вполне гомог. дисперсию, лишенную сгустков, получают предварительной термич. обработкой полимера в сухой, влажной или водн. среде при 50—200° в течение времени от 10 мин. до 2 час. Обработку можно производить в сушилке с продуванием нагретого инертного газа. Напр., 25 *г* полиакрилонитрила помещают на 20 мин. во вращающийся горизонтальный барабан, через который продувают N_2, нагретый до 120°, и затем диспергируют полимер в 75 ч. диметилформамида. Полученная дисперсия имеет вязкость 25 *пуаз*. Ее нагревают до 80° и получают гомог. р-р, лишенный пузырьков газа, сгустков и комков геля.
Ю. Васильев

72487 П. Смеси полимеров и сополимеров акрилонитрила. Кувер, Дикки (Mixtures comprising acrylonitrile polymers with polyacrylonitrile. Coover Harry W., Dickey Joseph B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2776270, 1.01.57

Композиция содержит 5—95% полиакрилонитрила и 95—5% сополимера акрилонитрила. Для получения сополимера полимеризуют в водн. дисперсии в присутствии катализатора мономер ф-лы $CH_2{=}C(R^2)$-$CONRR^1$, $CH_2{=}C(R^4)COOR^3$, $CH_2{=}C(CH_2CONR^7R^8)$-$CONR^5R^6$, $CH_3C(CONR^5R^6){=}CHCONR^7R^8$ или $R^9COOCH{=}CH_2$. В ф-лах R и R^1 — или алкил с 1—4 атомами C; R^2 — H или метил; R^3 — алкил с 1—4 атомами C; R^4 — H, метил, ациламиногруппа (ацил — остаток насыщ. алифатич. карбоновой к-ты, содержащей 2—4 атома C) или карбалкоксиламиногруппа (алкоксильный член содержит 1—4 атома C); R^5 R^6 R^7 и R^8 — H, метил или этил; R^9 — H или алкил с 1—3 атомами C. В частности, применяют N-метилакриламид, N-изопропилметакриламид, N,N-диметилакриламид, метакриламид, винилацетат и другие мономеры. В приготовленный таким образом гомополимер добавляют акрилонитрил в кол-ве 5—95% от общего веса смеси, катализатор и полимеризуют при 25—75°. Полученный твердый продукт смешивают с полиакрилонитрилом. В качестве инициатора используют органич. перекиси, пербораты или персульфаты. Процесс полимеризации можно проводить в присутствии регуляторов (гексил-, октил-, или лаурилмеркаптанов). В качестве эмульгаторов применяют соли алкилсерных к-т с 12—20 атомами C и соли алкилсульфокислот. Композицию используют в виде р-ров любой конц-ии (лучше 5—20%) в диметилформамиде, диметилацетамиде, γ-бутиролактоне, этиленкарбонате и этиленциангидрине для получения пленок и волокна. Пример. 2 *г* N-метилметакриламида растворяют в 80 *мл* воды, содержащей 0,2 *г* персульфата K и 0,02 *г* бисульфита Na, и полимеризуют 16 час. при 25°. К полученному продукту добавляют 8 *г* акрилонитрила, 0,1 *г* персульфата K и 0,1 *г* бисульфита Na, полимеризуют еще 8 час. при 25° и отфильтровывают полимер; выход 9,2 *г*. Механич. смесь 50 ч. полученного продукта и 50 ч. полиакрилонитрила растворяют в р-рителе и используют для последующей переработки.
А. Петрашко

72488 П. Смеси полиакрилонитрила с полимерами акрилонитрила, содержащими алкенилкарбонамиды. Кувер, Дикки (Mixtures comprising acrylonitrile polymers containing alkenyl carbonamides and polyacrylonitrile. Coover Harry W., Dickey Joseph B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2776271, 1.01.57

Композиция содержит 5—95% графт-сополимера акрилонитрила и 95—5% полиакрилонитрила. Графтсополимер получают полимеризацией 5—95% акрилонитрила на 95—5% полимера, полученного полимеризацией соединений ф-лы $CH_2{=}C(R^2)CONHR$ (R — алкил, содержащий 1—4 атома C, R^2 — H или метил) или сополимеризацией 25—95% ненасыщ. амида с 75—5% акрилонитрила. В композиции содержится $\geqslant 60\%$ акрилонитрила и $\geqslant 5\%$ полимера, на котором производится прививка. В качестве последнего применяют, в частности, поли-N-метилметакриламид, поли-N-изопропилакриламид и сополимер N-метилметакриламида и акрилонитрила. Полимеризацию проводят при 25—75° в течение 30 мин.— 24 час. в присутствии катализатора (органич. перекиси, пербораты, персульфаты). В качестве эмульгаторов используют лаурилсульфат Na, изобутилнафталинсульфонат Na, соли щел. металлов жирных к-т, содержащих 12—20 атомов C и другие соединения. Композицию применяют в виде р-ра

в диметилформамиде, диметилацетамиде, γ-бутиролактоне, этиленкарбонате или этиленциангидрине и др. (конц-ия любая, но лучше 5—20%). Пример. 3 *г* сополимера акрилонитрила и 76% N-метилметакриламида растворяют в 100 *мл* воды, содержащей 0,1 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$ и 0,1 *г* бисульфита K. Смесь нагревают 18 час. при 25°, после чего добавляют 7 *г* акрилонитрила и полимеризуют еще 48 час. при 25°. Продукт осаждают ацетоном и центрифугируют. Выход полимера 9,2 *г*. Полученный полимер механически смешивают с полиакрилонитрилом в соотношении 25 : 75 соответственно и используют смесь для изготовления пленок и волокна. А. Петрашко

72489 П. Отверждение полиэпоксидов (Procédé de durcissement de composés polyépoxydes) [Ciba (Soc. An.)]. Франц. пат. 1114888, 17.04.56

Для получения термореактивных композиций для формования, покрытий, пропитки и т. д., стабильных при хранении, полиэпоксиды (напр., производные 4,4'-диоксидифенилдиметилметана) отверждают смесью ангидридов поликарбоновых к-т, в которой по крайней мере один компонент (напр., фталевый, тетрахлорфталевый или янтарный ангидрид) имеет высокую т-ру плавления (> 100°). В качестве компонентов с низкой т-рой плавления применяют ангидриды гидрогенизированных поликарбоновых к-т (напр., ангидрид тетрагидрофталевой к-ты и смесь его с гексагидрофталевым ангидридом). Т-ра плавления смеси ангидридов может быть ниже т-ры плавления второго или наиболее низкоплавкого компонента или же представлять собой эвтектику. Кол-во катализатора составляет 0,7—1 *г-экв* ангидридных групп на 1 *г-экв* эпоксигрупп. Напр., смесь 35% фталевого ангидрида и 65% ангидрида *цис*-Δ^4-тетрагидрофталевой к-ты в кол-ве, соответствующем 0,9 *г-экв* ангидридных групп, растворяют при т-ре плавления смолы (75,5°) в 1 *г-экв* полиэпоксида, содержащего 4,6 *г-экв* эпоксигрупп в 1 *кг* и охлаждают до т-ры насыщения (60°), при которой данное кол-во ангидрида остается в р-ре полиэпоксида. Продолжительность изменения вязкости композиции при 60° от 90 до 1500 *спуаз* составляет 75 час. Отверждение производят в течение 24—36 час. при 120° или 10—14 час. при 140°. Для ускорения р-ции добавляют щел. ускоритель: при введении 0,25—1% триэтилентетрамина или N,N-диметил-1,3-диаминопропана отверждение завершается за 1—3 часа при 120° и за 36—48 час. при 70°. Тот же результат достигается при предварительном нагревании смеси ангидридов или части ее с амином. Если взять 0,8 или 1 *г-экв* ангидрида, продолжительность изменения вязкости до 1500 *спуаз* составит 47 и 65 час. Это время может быть увеличено также добавлением к композиции части свежеприготовленной смеси ангидридов и эпоксисоединения. Ю. Васильев

72490 П. ω-Оксиалифатические диэфиры сульфонилдибензойных кислот. Колдуэлл (Omega hydroxyaliphatic diesters of sulfonyl dibenzoic acids. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2744129, 1.05.56

Бис-оксиэтоксиэтиловые эфиры 6-метил-4,4'-сульфонилдибензойной к-ты ф-лы: $HO(CH_2)_2O(CH_2)_2OCOC_6H_3$-$CH_3SO_2C_6H_4COO(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$ получают конденсацией 6-метилсульфонилдибензойной к-ты или ее диалкильного эфира с соединением ф-лы $R'O(CH_2)_pOR^2$ или $R'O—(R^3O)_qR^3OR^2$, где p — целое число, равное 3—12, q = 1—4, R' и R^2 — H или ацил, имеющий 2—4 атома C и R^3 — алкилен, содержащий 2—4 атома C. Эти в-ва берут в кол-ве, отвечающем по крайней мере эквивалентному соотношению групп R'O и OR^2 к COO-группе сульфонилдибензойного производного. Конденсацию проводят при повышенной т-ре, причем образовавшиеся спирты или эфиры отгоняют из реакционной среды. Для получения полиэфиров конденсируют ω-оксиалифатич. эфиры сульфонилдибензойной к-ты в присутствии катализаторов — щел. и щел.-зем. металлов, соединений типа $M[Al(OR)_4]$, $M'[Zr(OR)_6]$ или $M_2[Ti(OR)_6]$, где M — щел. металл, M' — щел.-зем. металл, R — алкил, содержащий 1—6 атомов C, карбонатов, боратов или алкоголятов указанных металлов. Поликонденсацию проводят при 150—220° и давл. 5—15 *мм* рт. ст. Напр. 348 *г* диметилового эфира 6-метил-3,4'-сульфонилдибензойной к-ты и 124 *г* этиленгликоля помещают в колбу с мешалкой и короткой дистилляционной колонкой. Туда же вводят 0,2 *г* магниевых стружек, обработанных нагреванием до 100° с кристаллич. J_2. Реакционную смесь нагревают при перемешивании 2 часа, после чего отгоняют образовавшийся метанол. Полученный β-оксиэтиловый эфир 6-метил-3,4'-сульфонилдибензойной к-ты нагревают до 230—240° в атмосфере чистого N_2 при непрерывном перемешивании в течение 30 мин., после чего снижают давление до 1—2 *мм* рт. ст. и продолжают нагревание при той же т-ре еще 5—6 час. Полученный полиэфир имеет приведенную вязкость 0,6—0,7 в р-ре смеси 60% фенола и 40% тетрахлорэтана, т. размягч. 100—110°, и может быть использован для изготовления пленок, листов, стержней или волокна. Ю. Васильев

72491 П. Продукты конденсации, содержащие азот. Йост, Отен (Nitrogenous condensates. Yost Robert S., Auten Robert W.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2742450, 17.04.56

Полимочевину (I) получают, нагревая в течение 1,75—2,5 час. при 90—145° смесь мочевины (II) и полиалкиленполиамина (III) общей ф-лы $NH_2(ANH)_nH$, где A — алкилен с 2—3 атомами C и n — целое число от 2 до 5. В качестве III используют, напр. диэтилентриамин, триэтилентетрамин или тетраэтиленпентамин. Соотношение компонентов таково, что на 1 NH-группу III приходится 0,5—1 моль II. Полученную I, имеющую основной характер и содержащую активные уреидо- и иминогруппы, обрабатывают при 75—110° и pH 7—9 формальдегидом и II в присутствии воды. В р-цию вводят на 1 моль II 0,05—0,5 уреидогрупп I и 0,5—4 (лучше 1—2) моля CH_2O на каждый, связанный с H, карбамидный атом N I и II. После образования метилольных соединений устанавливают pH 4,5—6,5 (или 5—6) и конденсируют до тех пор, пока вязкость 42—46%-ного водн. р-ра полимера не достигнет значений по Гарднер-Холдту от B до T при 25°. Напр., смесь 103 ч. диэтилентриамина и 180 ч. II нагревают до выделения NH_3, начинающегося при 89°, постепенно доводя т-ру через 2,2 час. до 145°. Далее охлаждают смесь до 120° и осторожно обрабатывают 100 ч. воды. Получают 335,6 ч. р-ра, содержащего 69,7% полимера. После 16—20 час. стояния получают белую полутвердую массу. 44,4 ч. р-ра полимера смешивают с 224 ч. водн. 36,2%-ного р-ра CH_2O; pH смеси добавлением 50%-ной муравьиной к-ты доводят до 7, вводят 60 ч. II и нагревают; при 80° начинается экзотермич. р-ция, т-ра доходит до 88° и поддерживается на этом уровне в течение 10 мин. Смесь затем подкисляют до pH 5,2, перемешивают и нагревают 4,5 час. при 85°, причем вязкость смеси постепенно возрастает от A_1 до L+; pH в процессе конденсации поддерживают введением малых доз муравьиной к-ты в пределах 5,2—5,7. В конце р-р смолы быстро охлаждают до 30° и обрабатывают 10%-ным р-ром NaOH. Получают 315 ч. р-ра, содержащего 44,9% твердого полимера. Р-р разбавляют водой до 35%-ной конц-ии. Полимеры применяют в бумажном произ-ве для увеличения прочности бумаги в мокром состоянии. Ю. В

72492 П. Получение линейных поликонденсатов. Рамм (Verfahren zur Herstellung von linearen Polykondensationsprodukten. Ramm Hellmut). Пат. ГДР 12132, 24.09.56

Акролеин превращают известным способом в 1,6-гександиол (I), который далее переводят в ω,ω′-алкилендиамины (напр., по схеме: 1,6-гександиол → 1,6-дихлоргексан → 1,6-гексаметилендиамин). Другую часть I превращают в α,ω-динитрил (через 1,6-дихлоргексан), который далее полностью или частично гидрируют и превращают в α,ω-диамины, α,ω-аминокарбоновые к-ты (при частичном гидрировании и омылении) или в α,ω-дикарбоновые к-ты (только омылением). Полученные дифункциональные мономеры конденсируют в соответствующих сочетаниях и получают линейные полиамиды. В частности, по указанной схеме получают полиамиды из адипиновой к-ты и гексаметилендиамина (т. пл. исходной соли 198°, полимер, т. пл. 248°), пробковой к-ты и гексаметилендиамина (т. пл. соли 183°, полимер, т. пл. 230°), адипиновой к-ты и октаметилендиамина (соль, т. пл. 156°, полимер, т. пл. 237°), пробковой к-ты и октаметилендиамина (соль, т. пл. 190°, полимер, т. пл. 218°) и из η-аминокаприловой к-ты (т. пл. к-ты 171—172°).

Ю. Васильев

72493 П. **Синтетические линейные полиамиды, получаемые при каталитической полимеризации ненасыщенных амидов в присутствии оснований. Бреслоу** (Synthetic linear polyamides obtained by the base-catalyzed polymerization of unsaturated amides. Breslow David S.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2749331, 5.06.56

При полимеризации амидов общей ф-лы $HC(R')=$ $=C(R^2)CONHR^3$ (R' — H или алкил, R^2 — H, алкил, арил или арилалкил и R^3 — H, NH_2, $(CH_2)_nOH$, $(CH_2)_nSH$, $(CH_2)_nNH_2$, $(CH_2)_nCONH_2$, $(CH_2)_nSO_2NH_2$, $C_6H_4CONH_2$, $C_6H_4CH_2CONH_2$ или циклогексиламидная группа, причем $n > 1$) получают полимеры, анализ которых указывает на присутствие CONH-групп в основной цепи. В качестве катализаторов полимеризации используют сильные основания, которые добавляют в кол-ве от 0,03—1 вес.% от веса мономеров; полимеризацию проводят либо в блоке, либо в безводн. среде при 80—110°. При полимеризации в блоке получают полимеры наиболее высокого мол. веса; при полимеризации в р-ре мол. вес падает с уменьшением конц-ии мономера. Обычно применяют инертные р-рители (гексан, гептан, бензол, толуол) и работают с конц-ией мономеров от 2 до 50%. Полимеризацию можно также проводить в жидком NH_3 при —40° в присутствии амида Na. В блоке полимеризация заканчивается через несколько минут, а в р-ре в зависимости от природы мономера — от 10 мин. до нескольких дней. Для подавления полимеризации по свободно-радикальному механизму добавляют гидрохинон, хинон, фенил-β-нафтиламин и аналогичные ингибиторы. Напр., 10 ч. акриламида добавляют при перемешивании к нагретому до 100° р-ру 0,02 ч. фенил-β-нафтиламина в 100 ч. безводн. пиридина. После растворения акриламида добавляют р-р 0,1 ч. натрия в 8 ч. *трет*-бутанола. Полимер начинает выпадать через 3 мин., но для полноты полимеризации смесь нагревают в течение 16 часов. Полимер отфильтровывают, промывают горячей водой и сушат в вакууме при 80°. Он растворим в муравьиной к-те, кипящем этиленгликоле, феноле, или глицерине, плавится при 340° с разл. Уд. вязкость 1%-ного р-ра полимера в 90%-ной HCOOH составляет 0,66.

В. Сергеев

72494 П. **Получение полиамидов в виде тонкого порошка. Стотт, Херви** (Method of preparing finely divided polyamides. Stott Louis L., Hervey Laurence R. B.) [The Polymer Corp.]. Пат. США 2742440, 17.04.56

Измельченный, линейный полиамид (I), напр. полигексаметиленадипинамид, полигексаметиленсебацинамид, поли-ε-капролактам, смешивают с р-рителем, содержащим 5—65% воды и насыщ. алифатич. спирт с 1—5 атомами С (напр., метанол, этиловый или пропиловый спирт), смесь помещают в закрытый, освобожденный от O_2 сосуд и нагревают под давлением до т-ры выше т-ры кипения р-рителя, достаточной для растворения I; нерастворившееся в-во отделяют и охлаждают р-р. I, нерастворимый в низших алифатич. спиртах ниже их т-ры кипения при атмосферном давлении, выпадает в виде мелких частиц. Напр., найлон смешивают с 50% воды и 50% метанола, т-ру смеси медленно поднимают до 160° и получают светлый подвижный р-р. По охлаждении найлон выпадает в виде тонкого порошка.

Ю. Васильев

72495 П. **Композиционные полиэфирные пластификаторы. Ладлоу** (Compositions comprising polyester plasticizers. Ludlow John L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2749329, 5.06.56

Полиэфирные пластификаторы для поливинилхлорида и его сополимеров, а также поливинилхлоридацетатных, нитроцеллюлозных, ацетобутиратцеллюлозных и других смол получают из адипиновой к-ты и смеси гекса-, пента- и тетраметиленгликолей, соотношения которых определяют по треугольной диаграмме, приложенной к описанию патента. Полиэфиры имеют кислотное число $\leqslant 21$, приведенную вязкость (в 1%-ном р-ре в ацетоне при 20°) 0,03—0,131 и OH-число при вязкости $< 0{,}087$ не более 15. Пластифицированный поливинилхлорид может содержать 25—75% пластификатора.

А. Петрашко

72496 П. **Пластификаторы из пентаэритрита и жирных масел. Сино, Омори, Комори** (Shino Yoshihiro, Omori Sugio, Komori Saburo) [Тайко касэй кабусики кайся]. Японск. пат. 7730, 24.10.55

Смесь пентаэритрита и других многоатомных спиртов (глицерина или сорбита) обрабатывают жирными маслами так, чтобы в молекуле оставалось > 1 непрореагировавшей OH-группы, после чего ацилируют продукт низшими органич. к-тами (напр., CH_3COOH) или их ангидридами. Полученные продукты являются хорошими пластификаторами. Напр., смесь (в вес. ч.) пентаэритрита 3, глицерина 22, пальмового масла 50 и KOH 0,5 нагревают при 200° в атмосфере CO_2 при перемешивании. По охлаждении прибавляют 45 ч. уксусного ангидрида и нагревают смесь еще 1 час при 110° в токе H_2.

Э. Тукачинская

72497 П. **Простые и сложные эфиры целлюлозы, пластифицированные эфирами 1,6-гександиола и 2-этилкапроновой кислоты. Албус, Филд** (Cellulose esters and ethers plasticized with 1.6 hexandiol di-2-ethyl hexoate. Albus Charles P., Field Richard E.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2742371, 17.04.56

Композиция состоит из нерастворимых в воде сложных эфиров целлюлозы и низшей монокарбоновой жирной к-ты или эфиров целлюлозы и низшего одноатомного алифатич. спирта; в качестве пластификатора применяют ~ 20 вес.% (от полимера) эфира 1,6-гександиола и 2-этилкапроновой к-ты и других высших к-т. Примерный состав р-ра для отливки пленок (в ч.): ацетата целлюлозы 15, пластификатора 3, метиленхлорида 50, этиленхлорида 22, абс. спирта 10. Напр., 45 ч. 1,4-бутандиола, 200 ч. лауриновой к-ты и 3 ч. 50%-ной H_2SO_4 нагревают 4,5 часа в атмосфере N_2 при 120—150°, отгоняют образующуюся воду и нагревают при 1,5 *мм* рт. ст. еще 1 час при 150—200° для удаления летучих компонентов. В остатке получают эфир в виде желтого тестообразного в-ва.

Ю. Васильев

72498 П. **Растворы полимеров винилиденхлорида. Кувер, Дикки** (Solutions of polymers of vinyli-

dene chloride. Coover Harry W., Dickey Joseph B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2742444, 17.04.56

Для растворения полимера винилиденхлорида (I), содержащего в молекуле $\geqslant$ 95% связанного I, применяют фосфорорганич. соединения ф-л $CH_3OP(=O)\cdot[N(CH_3)_2]_2$ (II), $RP(=O)[N(R')_2]_2$, $[(CH_3)_2N]_2P(=O)N(C_2H_5)_2$ и $[(CH_3)_2N]_3P=O$. В ф-лах R — алкил или алкенил с 1—3 атомами С и R′—CH_3 или C_2H_5. Напр., 1 *г* сополимера I с акрилонитрилом ($\geqslant$95 : 5) растворяют в 10 *г* II при нагревании до 50°. Ю. Васильев

72499 П. Обработка полимеров (Procédé de traitement de matières fortement polymérisées) [Dehydag, Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Франц. пат. 1120872, 16.07.56

Для облегчения переработки высокомолекулярных полимеров (напр., поливинилхлорида, полистирола, полиамидов, полиэфиров за исключением каучука всех видов) к ним добавляют 0,2—30% (или 3—20%) нейтр. органич. соли, полученной взаимодействием эквимолекулярных кол-в катионо- и анионоактивных соединений. Подобные добавки облегчают введение наполнителей, пигментов, порообразователей и улучшают механич. свойства продукта. В качестве катионоактивных в-в применяют, напр., ониевые соединения, содержащие по крайней мере один алифатич., циклоалифатич. алкилароматич. или циклоалкилароматич. остаток, имеющий 6—20 атомов С, который может также содержать гетероатомы. Анионоактивными соединениями являются алифатич. и другие в-ва, имеющие 6—20 атомов С и по крайней мере 1 кислотную группу, способную образовывать растворимую в воде соль с неорганич. или органич. основаниями, напр. алкилсульфаты, алкилбензосульфонаты, сульфированные жиры, смоляные и нафтеновые к-ты. Нейтр. соли вводят в полимеры непосредственно или в виде водн. р-ров, дисперсий и р-ров в органич. жидкостях. Расплавляют 75 вес. ч. полиамида, полученного из гексаметилендиамина и адипиновой к-ты, и вводят 20 вес. ч. нейтр. соли, полученной из хлористого триметилоктиламмония и каприната Na. Из обработанного полимера можно получить эластичную, прозрачную пленку. Ю. Васильев

72500 П. Смешанные пластики. Броссо (Plastique composé et son procédé de fabrication. Brosseau Pierre-Gabriel). Франц. пат. 1118119, 31.05.56

Пластичную композицию получают, смешивая 5—30% термопластичной смолы (напр., сополимер винилхлорида и винилацетата или полистирол) и 95—70% термореактивной (полиэфирной) смолы. Каждый из компонентов растворяют в одном и том же р-рителе, совместимом с каждым из полимеров, и полученные р-ры смешивают; по крайней мере один из составляющих компонентов не должен быть полимеризован до конца. В смесь можно вводить катализаторы, наполнители и пигменты. Полученный материал можно далее обрабатывать любым из обычных способов. Ю. Васильев

72501 П. Установка для формования изделий из термореактивных пластмасс вакуумным методом. Коменда (Vorrichtung zur Herstellung von Formteilen aus organischen, härtbaren Kunststoffen nach dem Vakuumsack-Verfahren. Komenda Erwin) [F. Porsche K. G.]. Пат. ФРГ 958429, 21.02.57

Установка для формования изделий из термореактивных смол вакуумным методом с подключением к литьевой форме вакуумного насоса отличается тем, что на вакуумной линии, между литьевой формой и насосом, помещено отсекающее устройство в виде мембраны из пластмассы (преимущественно из полиамида), находящейся под воздействием пружины и заключенной в сосуд. Отсекающее устройство задерживает газы, выделяющиеся в процессе формования, и предохраняет вакуумный насос от разрушающего действия конденсата. Напр., сосуд со смолой соединяют трубопроводом с формующей полостью, образованной формой и мембраной, крепящейся болтами и зажимной рамкой. От мундштука в верхней части мембраны отходит линия к вакуумному насосу. На линии размещено отсекающее устройство, емкость сосуда которого соответствует формующей емкости. Мембрана сосуда, сделанная из перлона или найлона, находится под воздействием пружины. Под действием вакуума смола заполняет формующую полость и остается в ней до отверждения. Газы, образующиеся из-за соприкосновения смолы с кислородом, на пути к насосу поступают в отсекающий сосуд, преодолевая сопротивление пружины, изгибают мембрану, не достигая насоса, и после окончания процесса заливки и отключения насоса выпускаются из системы через вентиль, размещенный до отсекающего сосуда. Ю. Гордонов

72502 П. Слоистые материалы. Борджезе (Laminated materials. Borgese Giusto) [Soc. Del Linoleum, Societa Per Azioni]. Пат. США 2748042, 29.05.56

Материал состоит из устойчивого к истиранию эластичного слоя, сильно пластифицированного и не содержащего наполнителя поливинилхлорида толщиной 0,5—1 *мм* и малоэластичного слоя поливинилхлорида толщиной 0,5—0,6 *мм*. Содержание пластификатора в первом слое 20—30%. Второй слой либо не пластифицирован, либо содержит пластификатор в кол-ве $\leqslant$ 10%. Материал может быть многослойным; в этом случае указанные слои чередуются с таким расчетом, чтобы наружные были из пластифицированного поливинилхлорида. Материал стабильно сохраняет размеры, не имеет усадки и предназначен для использования в качестве покрытия для полов. А. П.

72503 П. Изделия из слоистого материала на основе полиэфирной смолы. Руо (Nouveaux articles composites à base de résine polyester et leur procédé de fabrication. Rouault Paul) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1118778, 11.06.5[illegible]

Для изготовления изделий, состоящих из прочно соединенных между собой полимеризующейся полиэфирной смолы и листа термопластичного полимера (напр., ацетата целлюлозы, поливинилхлорида, сополимеров винилацетата и винилхлорида, полистирола), лист из винильного полимера формуют в виде полусферы, полируют с внешней стороны, покрывают с внутренней стороны линтером или делинтом и накладывают на эту поверхность стеклянную ткань, пропитанную полиэфирной смолой, содержащей катализатор. Полимеризация заканчивается через 3 час. при ~ 20°. Ю. Васильев

72504 П. Изготовление облицовочных материалов для полов из синтетического материала (Tapis synthétique et son procédé de fabrication) [Soc. Chimique de Gerland]. Франц. пат. 1115032, 18.04.56

Многослойный облицовочный материал для [illegible] имеет подложку из каучука и внешний слой из поливинилхлорида; в качестве промежуточного слоя применяют бутадиенакрилонитрильный каучук, имеющий сродство как к каучуку, так и к поливинилхлориду. Сначала на внешний слой наносят на каландрах сополимер бутадиена с акрилонитрилом и затем каландрируют вторично вместе с каучуковой подложкой. Окончательный материал вулканизуют для упрочнения подложки и промежуточного слоя. Ю. Васильев

72505 П. Способ получения пленок. Бору[illegible] Method of making films. Borushko Michael [illegible] [Harding Manufacturing Co Inc.] Пат. США 272[illegible], 3.01.56

Описана машина, основной частью которой является цилиндр, вращающийся в ванне с пленкообразующим в-вом. Р-р пленкообразующего в-ва смачивает стенку цилиндра и после испарения р-рителя пленку снимают с цилиндра соответственно расположенным ножом. Ванна снабжена рубашкой для нагревания пленкообразующего в-ва и рубашкой для конденсации паров р-рителя с целью возвращения его в ванну. Машина предназначена для получения непрерывной пленки, а также для одно- и двухстороннего нанесения пленки на подложку. Описание содержит схематич. чертежи машины. А. Петрашко

72506 П. **Машина для вытягивания пленок. Аллес, Хейлман** (Apparatus for stretching webs. Alles Francis Peter, Heilman Kenneth Albert) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2728941, 3.01.56

Описана машина для вытягивания в двух направлениях непрерывных термопластич. пленок, имеющих утолщенные кромки. Вытягивание пленки в долевом направлении осуществляется за счет разности линейных скоростей входных и выходных валков, протягивающих пленку, а в поперечном направлении — равномерно расходящимися по ширине двумя рядами роликов, захватывающих кромки пленки. Для разогревания пленки на входе имеется камера с обогревом ИК-лучами; в рабочей части обогрев производится горячим воздухом. На выходе пленка охлаждается. Напр., неориентированная полиэтилентерефталатная пленка шириной 108 *мм* и толщиной ~0,92 *мм* с кромками толщиной ~ 2,8 *мм* и шириной ~3,2 *мм*, нагретая до 85—95°, подается входными валками со скоростью ~1,5 *м/мин*; выходная скорость ~4,6 *м/мин*. Т-ра в рабочей части поддерживается 85—95°, на выходе 50° и ниже. Ориентированная пленка имеет ширину ~325 *мм* и толщину ~0,1 *мм*. К описанию приложены чертежи общего вида и отдельных узлов машины. А. Петрашко

72507 П. **Упаковка липких углеводородных полимеров в полиэтиленовую пленку. Спаркс, Ньюберг, Болдуин** (Packaging tacky hydrocarbon polymers in polyethylene film. Sparks William J., Newberg Raymond G., Baldwin Francis P.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2762504, 11.09.56

Обладающие липкостью и хладотекучестью полимеры для хранения и транспортировки упаковывают в эластичную пленку из полиэтилена толщиной 0,025—0,05 *мм*, и в упакованном виде помещают в картонные коробки. Так упаковывают, в частности, полибутилен с мол. в. 12 000—500 000 и невулканизованный изобутилен-диолефиновый каучук. А. Петрашко

72508 П. **Получение пенопластов и изделий из них** (Perfectionnements relatifs à un procédé de fabrication d'articles plastiques cellulaires et aux articles ainsi obtenus) [The Dow Chemical Co.]. Франц. пат. 1114534, 13.04.56

Для получения пенопластов твердый, гранулированный сополимер, содержащий в связанном виде 99,80—99,97% моновинилароматич. соединения бензольного ряда (напр., стирола, винилтолуола, хлорстирола) и 0,01—0,25 вес.% (или 0,03—0,2%) поливинилароматич. углеводорода (напр., дивинилбензола или дивинилтолуола), насыщают газообразным в-вом, напр. CO_2, CH_3F, этаном, пропаном, этиленом или пропиленом, под давл. $\geqslant$ 84 *кГ/см²* при т-ре (20—60°) ниже т-ры тепловой деформации сополимера, до содержания газа в полимере $\geqslant$2 вес.%. Затем давление снимают и нагревают сополимер в форме, объем которой в 2—40 раз больше объема загруженного сополимера; при т-ре, превышающей т-ру деформации, происходит вспенивание материала. Напр., сополимер в форме гранул диам. 0,62 *см*, содержащий в связанном состоянии 99,962 вес.% стирола, 0,013% этилвинилбензола и 0,025% дивинилбензола, помещают в автоклав и выдерживают в контакте с CO_2 под давл. 87,5 *кГ/см²* при 35° в течение 24 час. Давление снимают и извлекают из автоклава полимер, содержащий 9 вес.% растворенного CO_2. 28 ч. сополимера помещают в стеклянную колбу емк. 560 *мл* и ставят в шкаф, нагретый до 130°. Через 15 мин. сополимер превращается в пенистую массу, заполняющую всю колбу. Материал не имеет существенной усадки при нагревании при 150° в течение 1 часа. Пенопласт, полученный в аналогичных условиях из полистирола, непрочен и не имеет равномерной структуры. Ю. Васильев

72509 П. **Способ изготовления из термопластов изделий и плоских заготовок с малым удельным весом без применения давления. Мёбиус** (Verfahren zur drucklosen Herstellung von spezifisch leichten, thermoplastischen Kunststoff-Körpern und Flächengebilden. Möbius Ernst). Пат. ГДР 12930, 22.03.57

Способ отличается тем, что через полимеры, переведенные в жидкое состояние одним из обычных способов (расплавлением, диспергированием или добавлением пластификаторов), пропускают мелкие пузырьки паров или газов, которые подводят через фриттовую пластину. Полимер в жидком виде равномерно подают на один конец фритты, а образующаяся пена непрерывно стекает с другого конца фритты на бесконечную движущуюся ленту или в открытые формы и затвердевает в результате охлаждения, желатинизации или коагуляции. Вместо фриттовых пластин можно использовать фильеры или сопла. Пример. На фритту подают расплавленный поликапролактам и через нее пропускают N_2, не содержащий O_2. Расплавленный полимер образует пену, которая стекает с фритты и затвердевает в соответствующих формах или на бесконечной движущейся ленте. Ю. Гордонов

72510 П. **Получение пористых изделий из термопластичных материалов. Шастный, Буххольц** (Production of porous shaped articles from thermoplastic materials. Stastny Fritz, Buchholz Karl) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. США, 2744291, 8.05.56

Способ получения пористых изделий из синтетич. термопластич. полимеров состоит в том, что полимер, содержащий в абсорбированном состоянии летучую органич. жидкость с т-рой кипения ниже т-ры размягчения полимера, в мелкоизмельченном виде (с размером частиц 0,5—5 *мм*) помещают в закрытую форму в кол-ве ~10% ее объема, снабженную множеством отверстий, обеспечивающих выход летучих продуктов. Форму нагревают погружением в жидкость, не растворяющую полимер, паром или другим способом до т-ры размягчения полимера, при этом происходит испарение абсорбированной жидкости, полимер, вспенивается и заполняет весь объем формы. В качестве термопластичного полимера используют полистирол, который обрабатывают пентаном, гексаном, гептаном, циклопентаном, циклогексаном, циклопентадиеном или петр. эфиром с т. кип. 30—70°. Пример. 300 ч. полистирола растворяют в 600 ч. стирола и при перемешивании добавляют смесь 60 ч. петр. эфира с т. кип. 45—50° и 8 ч. перекиси бензоила. Через 30 дней выдержки при 32° образуется гомог. твердый продукт. Последний измельчают до получения частиц с размером 0,1—5 *мм* и в кол-ве 2900 *г* помещают в цилиндрич. форму диам. 30 *см* и высотой 40 *см*. Форму погружают на 35 мин. в воду при 95°, затем охлаждают. Полученный пеноматериал имеет уд. в. 0,09 *г/см³*. А. Петрашко

72511 П. **Способ изготовления упругих изделий из эластичных органических материалов. Редеккер**

(Verfahren zum Herstellen von federnden Körpern aus elastischen organischen Stoffen. Rädecker Wilhelm) [Phoenix-Rheinrohr A.-G. Vereinigte Hütten- und Röhren-werke]. Пат. ФРГ 962291, 18.04.57

Способ изготовления упругих изделий, состоящих из вспененной упругой сердцевины и эластичной оболочки, отличается тем, что сердечник из поропласта подвешивают в литьевой форме, подвергают давлению газа и заливают органич. эластичным газонепроницаемым материалом. Для предотвращения диффузии газа через оболочку применяют газ с относительно большим мол. весом. Хорошие результаты в качестве материала для оболочки дает полиуретан на основе обезвоженного полиэфира и 16—18% диизоцианата. При добавке отвердителя отверждение происходит в течение 24 час. при 100°. Установка состоит из сосуда, куда подается сжатый газ. В сосуде помещена литьевая обогреваемая форма с подвешенным в ней сердечником и бачок с жидким материалом для оболочки. Ю. Гордонов

72512 П. Способ склеивания при помощи клеев, состоящих из мономерных дизамещенных этиленов. Ширер, Кувер (Method of bonding using adhesive compositions comprising monomeric disubstituted ethylenes. Shearer Newton H., Coover Harry W., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2748050, 29.05.56

Для склеивания твердых материалов и получения слоистых изделий применяют клеи, состоящие из мономерных дизамещ. этиленов ф-лы $CH_2=CXY$, где X — радикал $—SO_2R$ или $—SO_3R$, Y — радикал —CN, —COOR, $—COCH_3$, $—SO_2R$ или $—SO_3R$, и R — алкил с 1—4 атомами С. Для стабилизации в клей вводят SO_2 в кол-ве 0,001—0,01%; перед применением в клей можно добавлять ~10% пластификатора. Напр., клей состоит из α-метилсульфонилакрилонитрила ф-лы $CH_2=C(SO_2CH_3)CN$ и 0,001% SO_2; при нагревании до 75° он надежно склеивает стекло со стеклом, металлом и каучуком, пленку из ацетобутирата целлюлозы и дерево с деревом. А. Петрашко

72513 П. Способ получения клеящих пленок из искусственной смолы на тонкой металлической фольге. Едличка (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzleimfilmen mit einer dünnen Metallfolie. Iedlicka Helmut). Пат. ФРГ 962465, 25.04.57

Способ получения клеящих пленок состоит в том, что сухую термореактивную смолу, не содержащую р-рителя (напр., эпоксидную, меламиновую, полиэфирную), смешивают с 5—25 вес.% полиэтилена, напыляют смесь с обеих сторон на тонкую металлич. фольгу и закрепляют нагреванием или прокаткой через горячие вальцы. Ю. Гордонов

72514 П. Соединение деталей с помощью пластической массы (Procédé d'assemblage de pièces par apport de matière plastique) [Appareils Modernes de Filtration et Graissage (Soc. à responsabilité limitée)]. Франц. пат. 1118823, 12.06.56

Для склеивания деталей из стекла, металла, пластмассы или другого материала в соприкасающихся частях склеиваемых элементов делают фланцы, а сами детали помещают в форму, обеспечивающую плотное прижатие фланцев и оставляющую вокруг них кольцевой канал. Фланцы имеют по краю утолщение и снабжены совпадающими при наложении отверстиями. В кольцевой канал по спец. литнику вводят жидкую (расплавленную) пластич. массу (напр., полиамид), образующую после отвердевания прочное соединение деталей при одновременной усадке. В случае склейки деталей из пластмассы склеивающее в-во должно быть идентичного типа. Ю. Васильев

72515 П. Получение электропроводящих пластиков. Колер (Manufacture of conductive plastics. Coler Myron A.). Пат. США 2761854, 4.09.56

Пластмассы, обладающие электропроводностью, получают из термореактивных (фенол- или мочевиноформальдегидных) или термопластичных смол (полистирола, полиэтилена, полиметилметакрилата, ацетата целлюлозы или винильных сополимеров), наполненных металлич. порошком, частицы которого имеют пластинчатую форму. Содержание электропроводного материала в пластиках составляет 1—30 (лучше 5—15) вес.% от связующего. Для указанных целей применяют, напр., серебро, медно-никелевый и хромо-никелевый сплавы, а также бронзу, золото, медь, сталь. Для совмещения компонентов их применяют в измельченном виде; средний размер чешуек металла должен быть не более одной трети диаметра частиц связующего. Связующее может содержать пластификаторы, наполнители (α-целлюлозу, древесную муку, слюду), красители, пигменты. Совмещение производят в шаровых мельницах, пьяной бочке (в этом случае объем загрузки должен быть < 40% объема аппарата) или другими способами. При этом металл должен покрывать ⩾ 90% поверхности частиц связующего. Качество наполнения связующего металлом характеризуется показателями $R_a = 0{,}9—1{,}0$ и R_v от $5 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-2}$, где R_a и R_v вычисляют по ф-лам $R_a = A_m/A_p$ и $R_v = V_m/(V_p + V_m)$, где A_p — общая поверхность частиц связующего, A_m — общая поверхность частиц связующего, покрытая металлом, V_p — объем связующего и V_m — объем металла. Для повышения адгезии металла к связующему совмещение можно проводить при нагревании или, предварительно смачивая связующее р-рителем для придания ему липкости. После наполнения связующего металлом композицию просеивают через сито для удаления избытка металла. Напр., 100 *г* измельченного полистирола, проходящего через сито 80 меш и остающегося на сите 140 меш, и 10 *г* чешуйчатого серебра с максим. размером частиц 25 μ и средним 2,5 μ загружают в барабан емк. 950 *см*³, где смешивают в течение 10 час. при скорости вращения 40 об/мин. Частицы полистирола почти полностью покрываются металлом. Прессование композиции производят при давл. 140 *кГ/см*² и 150° в течение 20 мин. Отпрессованный образец имеет уд. объемное сопротивление <0,01 *ом см*. А. Петрашко

72516 П. Электропроводящий пластик. Колер (Conductive plastic product. Coler Myron A.). Пат. США 2761849, 4.09.56

Материал представляет собой композицию, состоящую из синтетич. связующего (I), наполненного нерастворимым неорганич. проводниковым материалом (II) в кол-ве 0,1—50% от веса I. Композицию можно формовать в изделия при т-ре под давлением. В качестве I применяют термореактивные фенол- и мочевиноформальдегидные смолы, а также термопластичные смолы, напр. полистирол, полиметилметакрилат, полимеры и сополимеры других винильных производных или ацетат целлюлозы. I может содержать наполнители (α-целлюлозу, древесную муку, слюду), пластификаторы, красители и пигменты. В качестве II применяют Ag_2S, Fe_3O_4, Cu_2O, смесь UO_2 и UO_3, SiC или PbO_2. Смешение I и II производят в шаровой мельнице. При этом на поверхность частиц измельченного I наносится II, покрывая >0,55 их поверхности. Степень наполнения композиции II определяется характеристиками $R_a = A_c/A_p$ и $R_v = v_c/(v_p + v_c)$, где A_p — поверхность частиц I, A_c — поверхность частиц I, покрытая II, v_p — объем I, v_c — объем II. Для описываемых композиций величины R_a и R_v находятся соответственно в пределах 0,55—1 (лучше 0,9—1) и 0,00095-

0,7 (лучше 0,00096—0,37). Для повышения адгезии II к I совмещение можно проводить при нагревании, или предварительно смачивая I р-рителем. Пример. В барабан длиной 127 *мм* и диам. 76,2 *мм*, содержащий 400 *г* стальных шаров диам. 3,17 *мм*, помещают 80 *г* полистирола, измельченного до величины частиц ~20 меш, и 20 *г* Ag_2S с величиной частиц ~0,0127 *мм*. Перемешивание производят 16 час. при скорости вращения ~ 75 об/мин; после смешения ~90% поверхности частиц полистирола становится покрытой Ag_2S. Композицию прессуют при 177° под давл. 700 *кГ/см²* в течение 10 мин. Полученный образец имеет уд. объемное сопротивление $7 \cdot 10^6$ *ом см* при 20° и $4 \cdot 10^6$ *ом см* при 30°. А. Петрашко

72517 П. **Литьевая машина. Викман** (Spritzgußmaschine. Wieckmann Gerhard) [Karl Huber, Blechwarenfabrik]. Пат. ФРГ 960854, 28.03.57

Литьевая машина имеет червяк, размещенный в обогреваемом цилиндре. Червяк, непрерывно вращаясь, частично пластифицирует предварительно смешанный материал и транспортирует его в камеру сжатия и далее в литьевой цилиндр. В литьевом цилиндре материал под давлением поршня в определенный момент впрыскивается в литьевую форму. Камера сжатия червяка через отверстия, закрываемые кранами, сообщается с двумя или несколькими литьевыми цилиндрами; ход плунжера литьевых цилиндров и положение кранов при помощи тяг и качающихся рычагов отрегулированы таким образом, что материал, непрерывно подаваемый червяком, поступает по крайней мере в один из цилиндров и в это же время из другого цилиндра впрыскивается через сопло в соответствующую форму. Литьевая машина работает непрерывно. Приведена принципиальная схема устройства машины. Ю. Гордонов

72518 П. **Непрерывное изготовление профилированных изделий или труб из синтетического термопластичного материала** (Procédé et appareil pour la fabrication continue de barres, profilés, tubes et objets allongés similaires aves des matières synthétiques thermoplastiques) [N. V. Onderzoekingsinstituut Research]. Франц. пат. 1114680, 16.04.56

Вытянутые профилированные изделия (брусья, трубы) из термопластич. быстро твердеющего материала (полиамиды, полиэфиры, напр., полиэтилентерефталат) изготовляют непрерывным путем, продавливая насосом или червячным прессом расплавленную массу через сопло и теплоизолированный участок, имеющий одинаковый профиль и размер с расположенной далее охлаждаемой формой, в которую материал поступает при т-ре, обеспечивающей наибольший перепад при входе в форму, и постоянном давлении, регулируемом редуктором. Форму охлаждают водой с т-рой 10°. Изделие по выходе из формы имеет т-ру 60°. Тепловой режим аппарата регулируется с помощью датчика, помещенного в трубопроводе между насосом и формующим устройством. Отвердевшее изделие извлекают из формы зажимными роликами. Для прутка диам. 9 *мм* требуется давл. 15 *кГ/см²* при скорости подачи 10 *м/мин.* Ю. Васильев

См. также раздел: *Химия высокомолекулярных веществ* и рефераты: Общие вопросы 69645. Применение 71191, 71192. Изготовление бесшовных полых изделий 72598. Определение хлора в поливинилхлориде 70582. Анализ высокомолекулярных кремнийорганич. соединений 70645. Применение полимеризационных смол 71217. Применение поливинилхлорида 71193, 71215, 71216. Акриловые смолы 72734. Исследование р-ции мочевины с формальдегидом 72719. Катализаторы для карбамидных смол 72723. Применение мочевино- и меламиноформальдегидных смол 72720, 72721. Отверждение эпоксидных смол 72567. Графит, пропитанный синтетич. смолами 71194. Бумага из стекловолокна для слоистых пластиков 72656. Ионообменные смолы 70120, 70273, 70755, 72137. Лакировка пластмасс 72546. Вредность карбамидных смол 71301

ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

72519. **Лакокрасочная промышленность. Медина-Кастельянос** (Pinturas. Medina-Castellanos S.), Ion, 1958, 18, № 200, 169—177 (исп.)

Обзор. Э. Т.

72520. **Смолы для современных лаков. Пьянтанида** (Le resine, nelle vernici moderne. Piantanida Cesare), Ind. vernice, 1957, **11**, № 8, 204—209 (итал.)

Обзор свойств и применения в лаковой технике смол кислой конденсации из *n-трет*-бутилфенола, *n-трет*-амилфенола, смол щел. конденсации из алкилфенолов, фенольных смол и смол из *бис*-фенолов, модифицированных натуральными смолами, малеиновых смол, растворимых в углеводородах и растворимых в спирте, а также синтетич. смол типа копалов. Л. Песин

72521. **О применении стирола и его производных. Эоли** (Sulle applicazioni dello stirolo e derivati. Eoli Eliana), Pitture e vernici, 1957, **13**, № 3, 185—193 (итал.)

Обзор методов получения, свойств и применения в лаковой технике полистирола, сополимеров бутадиена со стиролом, ненасыщ. полиэфиров со стиролом, сополимеров стирола и винилтолуола с высыхающими маслами, а также композиций стиролизованных масел с эпоксидными смолами, циклизованным каучуком, нитроцеллюлозой и др. Библ. 8 назв. Л. Песин

72522. **Получение резинатного лака. Корчемкин Ф. И.**, Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 1, 13—14

Описаны 2 метода получения резинатного лака (РЛ) из р-ров канифоли (I), образующихся на канифольнотерпентинных з-дах при извлечении смолистых остатков из отходов живицы. По одному методу РЛ получают обработкой 50% р-ра I в живичном скипидаре, нагретом до 110—120°, мелкоизмельченной гашеной известью, взятой в кол-ве 7% от веса I. Полученный резинат содержит 2,86% Са. РЛ может быть применен для покрытий, а также для замены олифы в густотертых масляных красках. По другому методу РЛ получают обработкой 50%-ного р-ра I (кислотное число 176,1) в уайт-спирите известью, взятой в кол-ве 6% от веса I. Приведены основные характеристики (d_{20}^{20}, вязкость, % Са, время высыхания покрытий «от пыли» и полное) для 8 образцов РЛ, полученных при различных т-рах процесса и способах загрузки извести. М. Баркова

72523. **Силиконы в защитных покрытиях. Кан** (Silicones in the protective coatings industry. Cahn Harold L.), ASTM Bull., 1957, № 222, 30—34. Discuss., 34—35 (англ.)

Кратко рассмотрены различные виды покрытий на основе силиконовых смол. Описана силиконовая смола, растворимая в воде — метилсиликонат натрия, применяющаяся в строительных работах для защиты каменной кладки от замерзания. Защитные свойства ее основаны на том, что после высыхания на воздухе пленка становится нерастворимой в воде и стойкой к атмосферным воздействиям. М. Ваньян

72524. **Хайпалон и его применение в покрытиях.—** (Hypalon. Its applications in finishing.—), Prod. Finish., 1957, **10**, № 12, 84—87 (англ.)

Одним из существенных достижений в области СК явилось произ-во нового эластомера — хайпалона (I). Описано применение I для кислотостойких и других покрытий в различных отраслях пром-сти. I имеет исключительную стойкость против озона, прекрасную стойкость к солнечному свету, хорошую хим. стойкость (однако он не рекомендуется для применения в условиях соприкосновения с ароматич. или хлоруглеводородами), очень теплостоек при повышенных т-рах. Первым применением I для покрытий было использование его в чистых лаках для защиты других эластомеров. Пигментированные покрытия I были применены для резиновой обуви и телефонных проводов. Большое значение получили цветные или белые покрытия боковых стенок автомобильных покрышек. Краски, содержащие I, применяются как атмосферостойкие и противообрастающие покрытия в морских условиях. Для улучшения адгезионных свойств I применяется в смеси со смолами и хлоркаучуком.

Б. Шемякин

72525. **Влияние добавки каприловой кислоты на защитные свойства покрытий из хлоркаучукового лака по стали, подверженной воздействию азотнокислого аммония. Смяловский, Карчевская** (Wpływ domieszki kwaşu kaprylowego na ochronne własności powłoki z lakieru chlorokauczukowego na stali narażonej na działanie azotanu amonowego. Smiałowski Michał, Karczewska Barbara), Chem. stosow., 1957, 1, № 1, 13—20 (польск.; рез. англ.)

Добавка каприловой к-ты (I) к лаку на основе хлоркаучука (ХК) значительно улучшает антикоррозионные свойства покрытий: образцы сильно напряженной стальной проволоки, покрытой тонким слоем ХК, с добавкой 4,1—5,5 *г* I на 1 *л* лака выдерживали действие тумана NH_4NO_3 более длительное (на 13—100%) время, чем контрольные образцы (покрытые ХК без I). Улучшение свойств лака в результате введения в его состав I, по-видимому, обязано хемосорбции I на поверхности металла.

Л. Песин

72526. **Лаки на основе непредельных полиэфирных смол. Дамен** (Lakken op basis van onverzadigde polyesterharsen. Damen L. W. J.), Verfkroniek, 1956, 29, № 8, 213—215 (гол.; рез. англ.)

Описаны свойства непредельных полиэфирных смол (I), применяемых с мономером (активным растворителем), стиролом, свойства получаемых из них красок и лаков, их состав (I, парафин, разбавители, красящие в-ва, пигменты, наполнители, катализаторы, ускорители), области применения и недостатки. Даны методики предварительной обработки поверхности, нанесения слоя краски и последующей обработки.

М. Старосельская

72527. **Эпоксидные смолы — новая технология. Шер** (Epoxy-ether resins: a new technology. Shur E. G.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 8, 174, 176, 274, 276 (англ.)

Популярный очерк применения чистых и модифицированных эпоксидных смол в лакокрасочной пром-сти.

В. П.

72528. **Влияние компонентов каменноугольного лака на его свойства. Глузман Л. Д., Столяренко Л. П.,** Кокс и химия, 1957, № 10, 47—51, Бюл. научно-техн. информ. Укр. н.-и. углехим. ин-т, 1958, № 3, 118—131

Антикоррозионные каменноугольные лаки состоят из пека и масел в смеси с тяжелым бензолом или сольвентом. Пленкообразователем является пек, причем прочности, адгезии к металлу и более быстрому высыханию лака способствует наличие в пеке 20—23% α-фракции (в-ва, не растворимые в бензоле и толуоле, мол. в. >1000). «Старение» пленки лака происходит в зависимости от толщины; однослойные покрытия стареют гораздо быстрее многослойных. Свойства лака в большой степени зависят от природы применяемого р-рителя. Наилучшими р-рителями для каменноугольных лаков являются пиридин, анилин, каменноугольные масла, узкие фракции тяжелого бензола (последний можно заменить фенольным маслом). Стабилизация лака достигается добавлением 10% антраценового масла (при р-рителе — сольвенте). К недостаткам этих лаков относится быстрое старение, бороться с которым можно добавлением ингибиторов или применением пеков с более высокой т-рой размягчения при одновременном введении пластификаторов, напр. 1, 3, 5% дибутилфталата.

М. Пасманик

72529. **Новое об укрывистости титановых пигментов. Стиг** (Du «nouveau» dans le pouvoir couvrant des pigments de titane. Stieg Fred B., Jr), Chim. peintures, 1957, 20, № 9, 353—363 (франц.)

Исследовалось изменение кроющей способности титановых пигментов: рутильной TiO_2 (титанокс RA), анатазной TiO_2 (титанокс A), рутильной TiO_2 с добавкой 50% (титанокс C_{50}) и 30% (титанокс RCHT) кальций содержащего наполнителя и их смесей в зависимости от объемной конц-ии (ОК) пигмента. Было установлено, что наиболее высокая укрывистость проявляется у титанокса RA или A при ОК, равной 30%, а для C_{50} и RCHT — при максим. наполнении. Кривая укрывистости титанокса RA может быть использована для вычисления укрывистости его смесей в эмалях, содержащих C_{50} и RCHT. Наиболее экономичной ОК для титанокса RA и A является 22%, для C_{50} 40—45%, для RCHT — практически максимальное. Экономически выгоднее всего работать на максим. наполнении, применяя добавки кальциевых пигментов. Наименьшие потери кроющей способности и интенсивности после смачивания сухого пигмента наблюдаются при миним. ОК и максим. сухом остатке в эмали.

Н. Аграненко

72530. **Успехи в применении алюминиевого порошка в качестве пигмента для покрытий. Крошар** (Napreci u primeni aluminijumskog praha kao pigmenta za premaze. Krošar Lilijan), Tehnika, 1957, 12, № 12, Hem. ind., 11, № 12, 188—190 (сербо-хорв.)

Обзор современных методов получения Al-порошка (атомизацией расплавленного в электропечи Al воздухом под высоким давлением и др.), его свойств и применения. Отмечено, что наибольшие успехи достигнуты в разработке Al-паст, обеспечивающих высокую однородность и взрывобезопасность материала.

Л. Песин

72531. **Эпоксидные покрытия для металлических изделий. Данбар** (Epoxy coatings for metal products. Dunbar R. E.), Mater. and Methods, 1957, 45, № 4, 130—134 (англ.)

Приведены типовые рецептуры, подробно описаны свойства и указаны области применения шести основных видов эпоксидных покрытий; эпоксидно-фенольных, эпоксидно-мочевинных, эпоксидно-аминных, эпоксидно-полиамидных, эфиров эпоксидных смол (модифицированных меламиновыми или мочевинными смолами) и эфиров немодифицированных. Отмечено, что несмотря на высокую стоимость указанных покрытий, применение их является экономически целесообразным, так как благодаря исключительной адгезии, эластичности, твердости и хим. стойкости их пленок, становится возможным применение в ряде случаев более низких сортов конструкционных материалов.

М. Ваньян

72532. **Горючесть лакокрасочных покрытий и огнезадерживающие краски. Явейн** (Brennbarkeit von Anstrichen und feuerhemmende Farben. Jawein W.), Plaste und Kautschuk, 1958, 5, № 2, 81—83 (нем.)

Для получения покрытий, препятствующих распространению огня, обладающих достаточной эластичностью и адгезией к дереву, рекомендуются фенольные и мочевинные лаки кислого отверждения, а также атмосферостойкие краски на основе хлоркаучука, хлорвиниловых и тощих алкидных смол. В качестве пигментов могут применяться ZnO, TiO_2, но лучшие результаты дают сурьмяные белила, в качестве наполнителей — мел и $MgCO_3$, а в качестве пластификаторов — фосфаты и хлорированные углеводороды.

К. Беляева

72533. **Эмали горячей сушки на основе алкидных смол, совмещенных с аминосмолами.** Аллас (Smalti a forno a base di resine alchidiche combinate con resine aminiche. Allas Anatol), Pitture e vernici, 1957, 13, № 9, 595—599 (итал.)

Как правило, меламино-алкидные системы более стабильны, чем мочевино-алкидные (ускоренный метод оценки стабильности — определение скорости нарастания вязкости при 45—50°). Поматовение поверхности сильно зависит от степени дисперсности пигментов (П), оптимальные размеры частиц которых должны быть (в μ) для белых П 400—700, желтых — 550—580, оранжевых — 580—620, зеленых — 500—530, синих — 440—480, фиолетовых — 400—440. В рецептурах с 15% пигмента и 25% р-рителя оптимальное сочетание свойств приходится на дозировку меламиновой смолы 20—30% и соответственно алкидной смолы (модифицированной 32% кокосового масла) 30—20%; у таких эмалей твердость 38—46, блеск 91, эластичность по Эриксену 11,5—12,5 *мм*. Замена модифицирующего кокосового масла в составе алкидных смол на соевое или льняное увеличивает твердость и эластичность, но уменьшает блеск. Кислото- и щелочестойкость покрытий увеличивается с добавлением к эмалям эпоксидных смол и *о*-крезотиновой к-ты.

Л. Песин

72534. **Быстросохнущие краски для маркировки изделий.** Дулябина З. И., Радиотехн. произ-во, 1957, № 9, 17—18

Разработаны и применяются для маркировки приборов, деталей и полуфабрикатов черная, белая, голубая и красная маркировочные краски для плоских или сферич. поверхностей, на которые их наносят при помощи металлич. гравированной печати, кисточки или пера. Приведены рецептуры: в состав красок входит масляный лак 6с, терпентинное масло, бензин и соответствующие пигменты, а в состав красной краски — эмаль красная № 670 и сурик. Краски удовлетворяют всем производственным требованиям.

Б. Шемякин

72535. **Бактерицидные лакокрасочные материалы.** Горовой Б. Я., Першин Г. Н., Милованова С. Н., Микерина А. Л., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 9, 18—25

В белую нитроэмаль ДМ и эмалевую краску 560 вводились бактерицидные препараты: пентахлорфенол, пентахлорфенолят натрия, трихлорфенолят натрия, *n*-нитрофенол, этилен-*бис*-дитиокарбамат цинка, этилен-*бис*-дитиокарбамат натрия, антисептик АВ (I). Наилучшим оказался I (имеет хорошие технологич. свойства, обеспечивает бактерицидную активность лакокрасочной пленки в течение $\geqslant$400 суток). Установлено, что механизм бактерицидного действия чисто диффузионный, им обладают только препараты, растворимые в воде, и только в лакокрасочных пленках, обладающих хотя бы миним. пористостью. I и *n*-нитрофенол при введении в лакокрасочные материалы замедляют их световое и тепловое старение.

Т. Бржевская

72536. **Получение пленкообразователей на основе невысыхающих и полувысыхающих масел.** Иванова А. А., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 2, 279—289

Метод гидроксилирования и дегидратации, позволяющий получать высыхающие продукты из невысыхающих и полувысыхающих масел, был применен для касторового, хлопкового, кукурузного, рапсового и сланцевого масел. Описаны условия проведения гидроксилирования и дегидратации для каждого масла и характеристики полученных продуктов.

М. Баркова

72537. **О реакции стирола с растительными маслами.** Юхновский Г. Л., Попенкер Р. Р., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 4, 603—612

Изучались условия сополимеризации (С) подсолнечного масла (ПМ) со стиролом (I) при нагревании до кипения в р-ре ксилола. При сравнении с другими маслами установлено, что скорость С уменьшается при увеличении степени ненасыщенности масла. Условия, при которых получают оптимального качества пленки ПМ, следующие: смесь ПМ и тунгового (ТМ) в соотношении 9 : 1 нагревают в токе CO_2 12 час. при 280°, затем к смеси добавляют 15% ТМ, и эту смесь подвергают нагреванию с I в р-ре ксилола. Нужную вязкость получают через 45 час. Высыхает пленка через час. После 5 суток твердость 0,4; эластичность по шкале НИИЛК 1 *мм*, прочность на удар 50 *кг/сек*. Установлено, что продукт С I и к-т ТМ представляет собой сополимер I с к-тами и является, очевидно, смесью небольшого кол-ва циклич. продукта типа Дильс — Альдера и, в основном, сополимера с мол. в. 620 и 3—4 звеньями I на 1 молекулу к-ты. Получаемые продукты представляют собой сложные смеси, состав которых зависит от природы взятых реагентов и условий осуществления р-ции I.

Н. Соловьева

72538. **Сополимеризация стирола с растительными маслами.** Юхновский Г. Л., Попенкер Р. Р., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 87—95

Проводилась сополимеризация стирола (I) с растительными маслами (II) в водноэмульсионной среде и в р-ре. Установлено, что I с II, имеющими сопряженные двойные связи (С), дает прозрачные пленки, быстро желатинизирующиеся при сушке. В случае применения II, не имеющих С, сополимеризация протекает медленнее полимеризации и получается чистый полистирол. Изучено влияние природы II, конц-ии р-ра, соотношения компонентов на свойства получаемых пленок, а также влияние инициатора. Сополимеризация I с предварительно полимеризованными II показала, что режим работы должен быть следующим: смесь подсолнечного и тунгового масла (9 : 1) нагревают в течение 12 час. при 280° в токе углекислоты до вязкости, в 30—35 раз более исходной. К полимеризованным маслам добавляют 20% сырого тунгового масла. К 30 ч. полученной смеси добавляют 20 ч. стирола и 50 ч. ксилола и все это нагревают с обратным холодильником до вязкости натуральной олифы. По малярно-техническим свойствам и себестоимости новые пленкообразующие в-ва представляют значительный интерес.

Г. Цейтлин

72539. **Применение масла семян *Stilingia* в лакокрасочной промышленности Китая.** Йёкс (Stillingiaöl und seine Anwendung in der chinesischen Lackindustrie. Joeks J.), Plaste und Kautschuk, 1958, 5, № 1, 40 (нем.)

Масло семян *Stilingia* (I), добываемое в Средн. Китае, содержит сравнительно много линолевой и линоленовой и небольшие примеси олеиновой и насыщ. к-т. Наличие 1% пальмитиновой к-ты значительно замедляет высыхание I, и поэтому к-ту удаляют щелочью с последующей промывкой водой. Рафинированное I имеет йодное число (по Вийсу) 170 и кислотное число 0,5. I может применяться взамен льняного масла при произ-ве олиф, штандолей (в смеси с 7% тунгового), алкидов средней жирности и масляных лаков

на фенольных смолах. Время высыхания продуктов на I несколько больше, чем на льняном масле. Проверка атмосферостойкости белых эмалевых покрытий (на основе штандоля из I и ZnO) показала удовлетворительные результаты при экспозиции в течение 2 лет в Шанхае. К. Беляева

72540. **Нефтяные углеводороды в лакокрасочной промышленности.** Хикман (Petroleum hydrocarbons in the paint industry. Hickman R. C.), Plast. and Paint, 1958, 2, № 3, 33—35, 40 (англ.)

Описание технологии получения выпускаемых в США в кол-ве 2 млн. *т* в год уайт-спирита (обычного и с 35% ароматич. углеводородов) и р-рителя без запаха. Ввиду малой активности последнего, он применяется в присутствии небольших кол-в активизирующих добавок, напр., **моноолеата глицерина.** Приведены константы указанных р-рителей. К. Беляева

72541. **Нанесение покрытий распылением с помощью пара.** Уагнер («Steam — spraying» expands the paint dollar. Wagner Herman B.), Organ. Finish., 1957, 18, № 8, 4—7 (англ.)

Распыление красок при помощи пара является сравнительно недавним нововведением в технологию покрытий; способ основан на применении перегретого пара вместо сжатого воздуха. Способ очень экономичен, имеет ряд преимуществ, широко применим для нанесения различных покрытий. Приведены теоретич. основы способа. Наиболее важным фактором для удачного распыления является поддержание достаточной, но не чрезмерной степени перегретости пара в распылителе для предотвращения конденсации воды. Рекомендуется применение спец. теплоизолирующих шлангов для распылительной установки; давление пара должно быть минимальным. Приведены требования, предъявляемые к пароперегревателю. К некоторым недостаткам способа относятся: необходимость применения спец. оборудования, частая очистка его, тщательное регулирование давления и невозможность применения при т-рах <50—60°. Б. Шемякин

72542. **Защита металлов от коррозии покрытием специальными красками и лаками.** Неде (La protection des métaux contre la corrosion au moyen de peintures et de vernis spéciaux. Nedey Georges), Parfums, cosmét., savons, 1957, № 142, 56—64 (франц.)

Поверхность металла защищают от коррозии многослойным покрытием краской и лаком. Первый слой обычно содержит высыхающие масла с высоким содержанием соединений Pb и Zn, ингибирующих процессы окисления, создающих катодную защиту металла и образующих с жирными к-тами нерастворимые соли, увеличивающие непроницаемость образующейся пленки. Широко применяются также лаки на базе искусств. смол (винильные, кумароновые и силиконовые смолы, хлорированный и изомеризованный каучук). Перечислены лаки, смолы, пластмассы рекомендуемые для различных целей. Для защиты аппаратуры и тары для хранения пищевых продуктов, фармацевтич. препаратов, духов, косметич. изделий и т. п. рекомендуют лаки на базе винильных смол, лаки-эмали на базе глифталевых смол, автопластифицированных смол фенола с небольшим содержанием жирных к-т и эпоксидные смолы, содержащие полимеры формалина с фенолом, или NH_2CONH_2 или полиамиды. В. Красева

72543. **Промышленная отделка древесноволокнистых плит.** Марш (Die industrielle Veredelung von Holzfaserhartplatten. Marsh V. R.), Holz Roh- und Werkstoff, 1957, 15, № 1, 18—19 (нем.; рез. англ.)

Приведено описание способа отделки поверхности **древесноволокнистых плит.** Сначала поверхность грунтуют (обрызгиванием, шпаклеванием или при помощи вальцов), затем наносят промежуточное покрытие (как правило из термореактивных составов, печного лака). После сушки и мокрой шлифовки на него наносят основное покрытие, материал для которого выбирают в зависимости от условий эксплуатации; для термостойких плит применяют лаки, содержащие преимущественно меламино- и мочевиноалкидные смолы; если же плиты не предназначены для использования при высоких т-рах, то их покрывают нитроцеллюлозными лаками. Большое распространение приобретают модифицированные меламино- и мочевиноалкидные смолы, для отверждения которых требуется высокая (~150°) т-ра. При невозможности применять такую обработку для основного покрытия берут модифицированные печные лаки. Применение находят также эпокси- и силиконовые лаки. Имитация под дерево или мрамор достигается нанесением на поверхность нужного узора типографским способом. А. Закощиков

72544. **Увеличение срока эксплуатации кислотно-травильных резервуаров при помощи покрытий.** Мак-Элрой, Чеймберлин (Coated acid tanks last 50 times longer. McElroy Frank E., Chamberlain Donald S.), Chem. Process., 1957, 20, № 7, 40—41 (англ.)

Для покрытия резервуаров для сернокислотного травления лент из меди или медных сплавов были применены эпоксидные смолы в сочетании с каменноугольным пеком, наносившиеся на предварительно подготовленную внутреннюю поверхность при общей толщине пленки 0,4 *мм*. Результаты показали, что окрашенные резервуары хорошо противостояли действию солей, жирных продуктов и к-т при т-рах до 204° и были легко доступны для ремонта. Установлено, что эти покрытия способствуют 50-кратному увеличению (от 1 недели до 1 года) межремонтных сроков эксплуатации кислотно-травильных резервуаров. Б. Шемякин

72545. **Новые лаки для электрических проводов.** Рупрехт (Von neuen Drahtlacken und Lackdrähten. Ruprecht R.), Schweiz. Maschinenmarkt, 1958, 58, № 9, 84—85 (нем.)

В качестве новых электроизоляционных лаков для проводов отмечены полиуретановые, позволяющие производить пайку проводов без удаления лаковой пленки, и лаки на смеси фенольных смол и полиэфирных смол на терефталевой к-те. Эти лаки отличаются высокой термостойкостью (1000 час. при 180°) и превосходят все существующие лаки по стойкости к р-рителям и перегреву при увеличении нагрузки на провода. К. Беляева

72546. **Рецепты лаковых покрытий по пластмассам.** Фулон (Rezepte für Lacküberzüge auf Kunststoffen. Foulon A.), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 11, 412—413 (нем.)

Для безукоризненной лакировки пластмасс необходима обработка поверхности с помощью р-рителей или пескоструйного аппарата. Из термореактивных пластиков чаще всего лакируется вулканизованная фибра, покрываемая нитроцеллюлозным лаком. Для этилцеллюлозы применяют лаки на основе полиуретанов или нитроцеллюлозы. Изделия из фенопластов в качестве грунта покрывают алкидными смолами и затем, в качестве поверхностного покрытия, комбинациями эпоксидных смол, модифицированных жирными к-тами, с карбамидными смолами. Для термопластов, напр. политена, необходима предварительная обработка химреагентами и другими в-вами для увеличения адгезии. Полистирол красится водн. дисперсиями синтетич. смол или масляными красками бе

р-рителей. Поливинилхлорид лакируется сополимером на основе винилхлорида и винилацетата. Г. Цейтлин

72547. О хорошем качестве **асфальтовых покрытий труб. Брамбл** (What are the qualities of a good asphalt pipe coating. Bramble Lloyd F.), Pipe Line News, 1957, 29, № 9, 63, 65—66, 68, 70 (англ.)

Кратко рассматриваются процессы очистки, нанесения покрытий, обертывания различными материалами и укладки в грунт трубопроводов, подвергающихся разрушительным атмосферным и почвенным влияниям. Хорошую длительную защиту обеспечивают асфальтовые покрытия. Наполнители для асфальтовых эмалей должны быть кислото- и щелочестойкими, способствующими паро- и газонепроницаемости покрытий. Асфальтовые покрытия применимы в любое время года. Б. Шемякин

72548. **Новые методы лакировки контрольных приборов. Роденхёйзер** (Moderne Lackierung von Prüfmaschinen. Rodenhäuser H.), Industrie — Lackier — Betrieb, 1957, 25, № 11, 304—306 (нем.)

Описаны методы лакировки станины и шкалы контрольно-измерительных приборов; указаны требования к покрытиям для работы в тропиках. Г. Цейтлин

72549. **Сушка лакокрасочных покрытий в парах хлористой серы. Ковалев Н. Ф., Никитин В. Ф.,** Радиотехн. произ-во, 1957, № 12, 56—58

Описан способ сушки (С) лакокрасочных покрытий (ЛП) в парах SCl_2, основанный на хим. взаимодействии ЛП с серой и хлором, в результате которого происходит процесс окислительной полимеризации и более быстрое образование пленки, чем при обычных процессах холодной или горячей сушки. Дано описание технологич. процесса С и применяемой установки. Приведены результаты испытаний (время практич. высыхания и внешний вид пленки), при которых лучшие результаты получены для синтетич. красок и глифталевых эмалей. Время высыхания в большинстве случаев сокращалось более чем в 100 раз по сравнению с горячей сушкой. Кроме того, ЛП, полученные с применением С, превосходят по качеству покрытия, полученные в обычных условиях: они более стойки к истиранию и действию р-рителей и щелочей. Отмечается невозможность применения метода С для лаков и покрытий, высыхающих только в результате испарения р-рителей при наличии пигментов и красителей, обесцвечиваемых SCl_2, и для водноэмульсионных красок, а также для глифталевых эмалей, содержащих соли различных металлов (Mn, Zn, Pb, Fe). М. Баркова

72550. **Быстрая сушка инфракрасными лучами покрытий из синтетических лаков. Кальперс** (Infrarot-Starahlen zum Schnelltrocknen von synthetischen Lacken. Kalpers H.), Österr. Plastic-Rundschau, 1957, 8, № 4, 179—181 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 34478.

72551. **Защита конструкционной стали от коррозии в атмосферных условиях. Милс** (The protection of structural steel against atmospheric corrosion. Mills W. G. B.), Paint, Oil and Colour J., 1956, 130, № 3022, 593—598, 600 (англ.)

Изучение влияния способа подготовки поверхности стали на срок службы лакокрасочных покрытий и стоимость затрат по борьбе с коррозией показало, что по сравнению с выдержкой на воздухе с последующей обработкой поверхности проволочной щеткой, огневой очисткой и грунтованием, травлением, обработкой в фосфорной к-те и грунтованием, наиболее рациональным способом является пескоструйная очистка с последующим напылением металлич. покрытия толщиной ≈ 76 μ. Согласно данным Английского н.-и. объединения железа и стали, положительные результаты были получены при испытании краски, содержащей пигмент, состоящий из (в вес. %): свинцового сурика 40, свинцовых белил 40 и асбеста 20 и смешанный с льняным штандойлем и рафинированным щел. способом льняным маслом в отношении 2 : 3. В атмосфере, с повышенным содержанием H_2S может быть использован цинкхроматный грунт. Е. Зарецкий

72552. **Колориметрическое определение кобальта в сиккативах. Звонарж** (Kolorimetrické stanovení kobaltu v sikativech. Zvonař Vladimir), Chem. průmysl, 1957, 7, № 9, 512—514 (чешск.; рез. русск., англ.)

Предложен быстрый упрощенный метод колич. определения Co в сиккативах; навеску, содержащую 0,4—4,0 *мг* Co, кипятят с 20 *мл* разб. HCl до разложения (~10 мин.), разбавляют ацетоном до 100 *мл* и колориметрируют с NH_4, пользуясь калибровочной кривой. Относительная погрешность при этом определении обычно составляет 1—2%, но при весьма большом или очень малом содержании Co доходит до 5%, т. е. того же порядка, что и при длительных методах определения Co (сжиганием навески и др.). Препятствует точности определения содержание в сиккативе Mn и некоторых других металлов; Fe следует предварительно переводить в пирофосфатный комплекс. Л. Песин

72553. **Спектрофотеметрия и лакокрасочная промышленность. Часть I. Лоренс** (Spectrophotometry and the paint industry. Part 1. Lawrence William), Amer. Paint J., 1957, 42, № 6, 64, 66, 68—70 (англ.)

Популярное изложение основ спектрофотометрич. анализа. Библ. 22 назв. М. Баркова

72554. **Простые приспособления для испытания технологических свойств лаков и лакокрасочных покрытий по Гармсену. Рожан** (Jednoduché zařízení pro zjišťování technologických vlastností nátěrových hmot a nátěrů podle W. Garmsena. Rožan Josef), Chem. průmysl, 1957, 7, № 11, 623—625 (чешск.)

Описаны простые приспособления для определения степени дисперсности пигментов, склонности к образованию натеков, скорости высыхания покрытий от пыли, содержания сухих в-в в пленке, измерения толщины мягкого покрытия и др. Л. Песин

72555. **Испытания модельных лаков и технические условия для их приемки. Яжембский, Гавронский** (Badania i próby ustalenia warunków technicznych do odbioru emalii modelowych. Jarzębski Stefan, Gawroński Józef), Przegl. odlewn., 1957, 7, № 9, 249—256 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

В результате испытания 6 типов модельных лаков (МЛ) (3 фенольных спиртовых и 3 нитролаков) установлено, что для оценки качества МЛ следует определять время высыхания, твердость, прочность на удар, склонность к потускнению, стойкость против отслаивания при нарезании и адгезию эмали к формовочной смеси (песку). Л. Песин

72556. **Влияние пигментов на атмосферостойкость масляных эмалей. Рашо, Бруццони** (Influencia del pigmento sobre la durabilidad de las pinturas al aceite. Rascio Vicente J. D., Bruzzoni Walter O.), Industria y química, 1957, 18, № 4, 230 (исп.)

В результате исследования атмосферостойкости (15 месяцев экспозиции в Аргентине) масляных эмалей на различных белых пигментах (П) и наполнителях (Н), а также смесях П с Н, с применением льняного масла и смеси его с тунговым маслом [всего 175 образцов, содержавших (в вес.%): П 50—55, связующего 40—45, р-рителей и сиккативов 5—10] установлены следующие оптимальные рецептуры П, обеспечивающие наибольшую долговечность покрытий

(в %): ZnO (I) 70, TiO_2 (II) 30, I 70, II 20, талька 10; I 50, II 20, барита 30. При дозировке Н, превышающей 30% содержания П, атмосферостойкость покрытий заметно понижается. Л. Песин

72557. О поведении соево-пентаэритрит-алкидных покрытий средней жирности в атмосферных условиях. Йёкс (Über das Bewitterungsverhalten von mittelfetten Soja — Pentaerythrit — Alkudharz — Anstrichen. Joeks J.), Plaste und Kautschuk, 1957, **4**, № 11, 448 (нем.)

Проведены испытания погодостойкости алкидных покрытий средней жирности, результаты которых опровергают их оценку как очень недолговечных на воздухе, быстро теряющих глянец, не имеющих особого значения среди лакокрасочных покрытий на основе алкидных смол. Для испытания пентаэритритовых алкидов (I) со степенью жирности > 55% на соевом масле они были применены в качестве единственного связующего для двух слоев нижнего и одного слоя верхнего пигментированных покрытий, наносившихся на двукратно загрунтованные цианамидом свинца на льняной олифе жестяные пластинки. Образцы, экспонированные на воздухе в течение 2 лет в местности, расположенной на высоте 850 *м* над уровнем моря, в почти абсолютно незапыляемой атмосфере с интенсивным УФ-облучением, хорошо сохранились. Сделаны выводы, что для лучшей сохраняемости I средней жирности общая толщина покрытий должна составлять > 120 μ, причем необходимо применять чистые сырьевые материалы, особенно пентаэритрит, и не следует допускать понижения содержания масла в I ниже 50% для предотвращения пожелтения. Б. Шемякин

72558. Смывки для удаления лакокрасочных покрытий. Зелман (Paint removing compounds. Zellman Fred), Metal Prod. Manufact., 1957, **14**, № 6, 43, 45, 95 (англ.)

Смывки краски классифицированы на три основные группы: 1) водорастворимые щел. смывки, представляющие собой смесь сильных щелочей со смачивающими в-вами и ускорителями. Лучшие результаты получены при применении их при т-рах, близких к кипению; 2) смывки (I), применяемые при комнатных т-рах, состоящие из хлорированных р-рителей с введением ускорителей и смачивающих агентов; эффективное действие достигается при содержании твердого в-ва, не превышающем 10—20%; 3) спец. смывки, применяемые для крупного стационарного оборудования, по составу близкие к I, с добавкой тиксотропных желатинирующихся в-в для улучшения адгезии к металлич. поверхности и эмульгаторов, облегчающих снятие краски водой после того, как смывочный состав в течение определенного времени находился на поверхности металла. М. Ваньян

72559. Загрязненные отпечатки. Борчерс (Tinting. Borchers Charles W.), Amer. Ink. Maker, 1957, 35, № 9, 31, 33, 69 (англ.)

Причиной получения загрязненных отпечатков является образование эмульсии типографской краски, в результате чего она всплывает на поверхность и распространяется по всему клише. Установлено, что это явление обусловлено наличием поверхностноактивных в-в в применяемой для печатания бумаге. Для предотвращения этого дефекта рекомендуется производить предварительную проверку бумаги путем определения снижения поверхностного натяжения (ПН) дистил. воды (50 *см*³), вызываемого погружением в нее на 10, 20 и 30 сек. куска бумаги размером 5 *см*². Для получения качеств. отпечатков снижение ПН должно быть ⩽15 *дин/см*². К. Беляева

72560 С. Пигменты. Белые пигменты, тертые на льняном масле (Pigments. Blancs, broyés à l'huile de lin). Франц. стандарт Т 31—001, 1956

72561 П. Получение 9-оксодегидроабиетинового спирта. Сабласки (9-oxodehydroabietyl alcohol and process of preparation. Sbluskey Lee A.) [Hercules Powder Co.] Пат. США 2750370, 12.06.56

9-оксодегидроабиетиновый спирт (I) получают окислением 9-оксидегидроабиетинового спирта (II) алкоголятом Al (изопропилатом или *трет*-бутилатом Al) в присутствии кетона (напр., CH_3COCH_3, циклогексанона), служащего акцептором Н, и р-рителя (C_6H_6, толуол, гексан) при т-ре кипения смеси. Молярное соотношение II : алкоголят Al : р-ритель = 1 : 0,25 (лучше 1—3): 50—200. Время р-ции зависит от т-ры; напр., при использовании C_6H_6 в качестве р-рителя время р-ции 4—24 часа. Смесь р-ров 6 ч. II в 135 ч. CH_3COCH_3 и 6 ч. изопропилата Al в 154 ч. C_6H_6 кипятят 16 час. Добавляют 5%-ную H_2SO_4 до образования двух прозрачных слоев. Смесь экстрагируют 500 ч. эфира. Экстракт дважды промывают 2%-ным водн. NaOH и водой до нейтр. р-ции промывных вод. Отгоняют эфир и получают густое масло, кристаллизующееся при стоянии. Перекристаллизацией из C_6H_{14} получают 4,3 ч. I, т. пл. 87,5—88°. I может употребляться как компонент пленкообразующих композиций и для синтеза алкидных и полиэфирных смол. Полиэфирные смолы, являющиеся компонентами нитроцеллюлозных лаков, готовят, напр., нагреванием при 220° в течение 6 час. следующих компонентов (в ч.): I 60, малеинового ангидрида 20, этиленгликоля 6. Нитроцеллюлозный лак получают смешением (в ч.) 43 полученного полиэфира, 43 нитроцеллюлозы, 14 дибутилфталата, 50 толуола, 20 бутилацетата, 10 этилацетата, 10 C_2H_5OH и 10 C_4H_9OH. И. Шалавина

72562 П. Сополимеры винилхлорида и 1,1-дихлорэтилена (Copolymers of vinyl chloride and 1 : 1-dichloroethene) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 737025, 21.09.55

Патентуются сополимеры, получаемые при водноэмульсионной сополимеризации смеси винил- и винилиденхлоридов, каждый из которых взят в кол-ве ⩾ 15% от общего веса полимеризующихся соединений и 1—25% (желательно 5%) от общего веса винил- и винилиденхлоридов с виниловыми соединениями другого типа (напр., стиролом, производными стирола, эфирами акриловой или метакриловой к-ты, акрилонитрилом), взятыми в кол-ве 1—25% (желательно 5%) от суммарного веса винил- и винилиденхлоридов. Сополимеризацию ведут в присутствии регуляторов, напр. хлороформа, четыреххлористого углерода), инициаторов (персульфата К), эмульгаторов (парафинсульфоната или его натриевой соли) и стабилизаторов эмульсии (пирофосфата Na). Сополимеры растворимы в ароматич. р-рителях, кетонах, сложных эфирах и хлорированных углеводородах и совмещаются с льняным маслом, лаками на основе льняного масла, тунговым маслом, смолами на основе канифоли и малеиновой к-ты, хлорированным каучуком. Полимеры могут быть использованы для получения пленок и покрытий, а латексы (после добавления пластификатора и красящих в-в) — в качестве лаков. Б. Киселев

72563 П. Бутадиеновое высыхающее масло и способ его получения. Глисон (Butadienoid drying oil and process for preparing same. Gleason Anthony H.) [Esso Research and Engng. Co.]. Пат. США 2762851, 11.09.56

Для проведения процесса полимеризации смешивают бутадиен-1,3, стирол, инертный углеводородный разбавитель (I), кипящий от —10° до +200° и другой

разбавитель (II) из класса эфиров с открытой цепью, содержащих 4—8 атомов С, и циклич. диэфиров с 4—8 атомами С, у которых два атома О разделены по крайней мере двумя атомами С, и тонкоизмельченный металлич. Na. В смесь может быть введено 1—50% (от веса Na) алифатич. спиртов (C_3—C_8, желательно 20% изопропилового спирта). Реакционная смесь нагревается при 25—95° (лучше при 50°) до 100%-ного израсходования мономера. Процесс можно вести также при 30—85° в течение 10—60 мин. до начала полимеризации бутадиена и только потом вводить в теплую массу стирол, проводя р-цию до полного завершения. В качестве I рекомендуется уайт-спирит, в качестве II — диоксан-1,4, или серный эфир; добавление II необязательно. Компоненты берутся в следующих кол-вах (в ч.): бутадиена-1,3, 75—85 (лучше 80); стирола 20—15 (лучше 20); уайт-спирита 100—500 или 200—300 (лучше 200); диоксана или серного эфира 10—45 или 25—30 (лучше 28); металлич. Na 1—3 (лучше 1,5). Полученная в результате полимеризации масляная композиция хорошо высыхает в пленках. М. Ваньян

72564 П. **Высокотеплостойкие и эластичные лаковые покрытия на основе полисилоксанов. Йорциг, Нуспиккель** (Hochhitzebeständige, elastische Überzüge ergebender Lack auf Grundlage von Polysiloxanen. Jorzig Adolf, Nusspickel Albert) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 960488, 21.03.57

Лак на основе полисилоксанов получают совмещением полисилоксанов (особенно таких, которые содержат алкильные группы, облегчающие растворение полисилоксанов в эфирах и кетонах) с изоцианатами и полиэфирными смолами. Лаки на этой основе не дают трещин при изгибе даже при 200°, обладают высокой прочностью на удар и высокими диэлектрич. показателями. Напр., к полисилоксану добавляют (в %) полиэфирной смолы (являющейся продуктом конденсации адипиновой или фталевой к-ты с триметилолпропаном) 10—15; диизоцианата 20—30; р-рителя (состоящего, напр., из смеси бутилацетата, диацетонового спирта и метилгликоля) 60—70. Г. Цейтлин

72565 П. **Эфиры эпоксидных смол и жирных кислот и алкилтитанаты. Бичем** (Fatty acid esters of epoxy resins and alkyl titanates. Beacham Harry H.) [National Lead Co.]. Пат. США 2733222, 31.01.56

Жидкая пленкообразующая композиция состоит из эпоксидной смолы на основе диоксидифенилпропана и эпихлоргидрина, этерифицированной, по крайней мере частично, жирными к-тами масел (в особенности к-тами льняного или дегидратированного касторового масла) и имеющей ф-лу повторяющегося звена ($-OC_6H_4CRR'C_6H_4OCH_2CH(OX)CH_2-$), где R и R′ — одновалентные углеводородные радикалы, по меньшей мере половина групп X представляет кислотные остатки к-т высыхающих масел, а остальные — H, и из алкилтитаната, в котором алкильные радикалы содержат 1—20 (предпочтительно 1—12, в особенности 2—5) атомов С каждый. Напр., смешивают 200 ч. смолы Эпон 1004 и 280 ч. линоленовой к-ты в закрытом реакторе из нержавеющей стали, снабженном мешалкой, имеющей в нижней части отверстие для ввода инертного газа. Массу нагревают до плавления, включают мешалку и продолжают нагревание до 250°. Через 1 час нагревания при этой т-ре начинают вводить азот и т-ру поддерживают до тех пор, пока проба смеси (разбавленная до конц-ии 40% р-рителем, состоящим по объему из 90 ч. уайт-спирита и 10 ч. метилизобутилкетона) достигнет вязкости 1,4 *пуаз*. После этого массу охлаждают и растворяют (до конц-ии 40%) в смеси равных объемов уайт-спирита и метилизобутилкетона. К 240 ч. полученного р-ра добавляют 5 ч. тетраэтилтитаната, а также 0,1% Pb и 0,05% Co в виде соответствующих нафтенатов. Покрытие из этой композиции толщиной ~ 50 μ высыхало через 24 часа при ~ 20°, полученная пленка была прозрачна, светло окрашена, эластична и тверда и по сравнению с контрольным образцом, полученным по тому же способу, но без добавки титаната, обладала значительно большей стойкостью к р-рителям. Покрытия, полученные по предлагаемому способу, отличаются также превосходными диэлектрич. свойствами и водостойкостью. В. Пахомов

72566 П. **Эпоксидные композиции, содержащие титанат. Бичем, Мерз** (Epoxy resin compositions containing titanate. Beacham Harry H., Merz Kenneth M.) [National Lead Co.]. Пат. США 2742448, 17.04.56

Композиция для получения светлого прозрачного покрытия, обладающего улучшенными физ.-мех. (эластичность, твердость), физ.-хим. (адгезия и стойкость к р-рителям) и диэлектрич. характеристиками, состоящая из эпоксидной смолы, полученной конденсацией *бис*-фенола с эпихлоргидрином (эпон 1001, 1004, 1007 и 1009), и отвердителя, отличается тем, что в качестве последнего применяются: 1) смесь алкилортотитаната с насыщ. алифатич. оксиамином, в котором OH-группа находится в β-положении по отношению к NH_2-группе, или с полиамином, в котором NH_2-группы разделены 2 атомами С, напр. смесь бутилтитаната с этилен- или пропилендиаминами; 2) оксиамин ортотитаната, в котором OH-группа находится в β-положении к NH_2-группе, напр. β-аминоэтилэтаноламинтитанат. Примерный состав композиции (в вес. ч.): 50 р-ра эпоксидной смолы, состоящего из равных кол-в смолы «эпон-1007» (эпоксиэквивалент 0,05), диацетонового спирта и моноэтилового эфира этиленгликоля, и 12 отвердителя, полученного растворением 340 тетрабутилтитаната и 60 этилендиамина в 2400 изобутилового спирта. В других примерах в качестве отвердителя применены: 1) тетрабутилтитанат и β-аминоэтилэтаноламин; 2) триэтаноламинтитанат, полученный взаимодействием эквимолекулярных кол-в бутилтитаната и триэтаноламина; 3) моноабиетилтрибутилтитанат и 1,3-диамино-2-пропанол; 4) диоксилдибутилтитанат и пропилендиамин. М. Баркова

72567 П. **Способ отверждения эпоксидных смол. Шокал** (Process for curing polyepoxides and resulting products. Shokal Edward C.), [Shell Development Co.]. Пат. США 2768153, 23.10.56

Патентуется способ отверждения эпоксидных смол (ЭС), в частности глицидных полиэфиров многоатомных спиртов или фенолов, имеющих 1,2-эпоксиэквивалент ⩾ 1,1, отверждающихся с помощью ангидридов многоосновных к-т (насыщ., ненасыщ., алифатич., циклоалифатич., ароматич. и гетероциклич.), отличающийся тем, что в качестве ускорителей отверждения ЭС применяются алифатич. или ароматич. соединения P, As, Sb и Bi, имеющие ф-лы $M(R)_3$, $M(R_2)H$ или MRH_2, где R — алкил-, циклоалкил-, алкилциклоалкил-, арил- или алкиларил-радикалы, содержащие < 12 атомов С (предпочтительно < 8). Ангидриды вводятся в ЭС в кол-ве 0,8 от эквивалентного, а ускорители в кол-ве 0,1—10% (от общего веса смеси). Применение ускорителей позволяет получать изделия и покрытия из ЭС, отверждающиеся на холоду. Так, напр., смесь, состоящая из 100 вес. ч. аллилглицидного полиэфира, 100 вес. ч. гексагидрофталевого ангидрида и 3 вес. ч. трифенилфосфина, полностью отверждается при т-ре 15—20° за 18 час., тогда как такая же смесь без трифенилфосфина сохраняет текучесть даже через 7 дней. М. Баркова

72568 П. **Сополимеры высыхающего масла с эпоксиалкоксиариловыми смолами. Д'Алельо** (Drying oil

copolymers with epoxyalkoxyaryl resins. **D'Alelio Gaetano**) [Koppers Co. Inc.]. Канадск. пат. 513953, 21.06.55

Полимерный состав содержит продукт р-ции эпоксиалкоксиарильной смолы с жирными к-тами высыхающих и полувысыхающих масел или их эфирами с многоатомными спиртами. Мол. структура смолы может быть изображена как повторение звеньев ф-лы (I), в

$$\left[Z{-}O{-}C_6(X)(Y)(R'){-}CHR{-} \right]_m \quad \text{I}$$

которой R—H, алкил-,алкилен-,арил-,аралкил-,алкарил-, циклоалкил- или фуриловый радикал, X и Y — заместители типа H, Cl и алкил- и OH-группы, а R′ — заместитель типа H, Cl и алкил-, арил-, аралкил-, алкарил- и циклоалкилгруппы; *m* — целое число ⩾ 3. В качестве Z могут быть H и эпоксиалкильные группы, причем по крайней мере один Z на молекулу полимера представляет собой эпоксиалкильную группу ф-лы $-[-(CR''_2)_n-(O)CR-CR-]-$, где *n* — целое число ⩽ 8, а свободные валентности внутри скобки ф-лы соответствуют заместителям типа H и алкильных групп с числом атомов C ⩽ 7; в эпоксиалкильной группе число атомов C ⩽ 10. Смола может быть плавким продуктом конденсации формальдегида с алкилфенолом *о*- и *п*-алкилфенолов или *о*-крезола. В качестве ненасыщ. соединения могут применяться жирные к-ты льняного масла.

Б. Шемякин

72569 П. Синтетические модифицированные высыхающие масла. Глисон (Modified synthetic drying oil. Gleason Anthony H.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2753385, 3.07.56

Способ получения синтетич. масла с повышенной скоростью высыхания состоит в сополимеризации смеси, состоящей из 75—85% бутадиена-1,3 и 25—15% стирола, в 150—300 ч. углеводородного разбавителя на каждые 100 ч. мономера, при нагревании до 40—90°, с 10—40 ч. эфира типа моно- и диэфиров с 4—8 атомами C, циклич. диэфира с 4—8 атомами C, содержащего группу O—C—C—O в молекуле (напр., с *п*-диоксаном) в присутствии 1,2—4 ч. (от веса мономера) тонкоизмельченного металлич. Na. Сополимеризацию продолжают до 100%-ного превращения мономера и получения продукта с вязкостью меньше требуемой, после чего останавливают процесс путем разрушения и удаления катализатора и продолжают нагревание продукта при т-ре 100—175° в присутствии органич. перекиси (напр., гидроперекиси кумола, ди-*трет*-бутилперекиси и *трет*-бутилгидроперекиси), до получения высыхающего масла с желаемой вязкостью.

Б. Шемякин

72570 П. Способ изготовления эмульсионных красок и масляных эмалей. Несподзеванский, Нищинский (Sposób wytwarzania emulsyjnych farb iemalii olejnych. [Niespodziewański Zbigniew, Niszczyński Mikolaj]. Польск. пат. 39617, 15.02.57

Способ изготовления эмульсионных красок и масляных эмалей на основе эмульгированных связующих типа вода — масло отличается тем, что в качестве эмульгатора пленкообразующих в-в применяют сиккативы в виде солей тяжелых металлов и олеиновой к-ты или смол кислого характера, а в качестве стабилизатора эмульсии — отходы произв-ва ланолина из шерстяного жира (жиропота) в кол-ве до 10% от связующего. Напр., смесь высыхающих масел или уплотненных масел и смол, напр. масляных алкидов, модифицированных фенольных смол, эфиров гарпиуса сплавляют при т-ре 240—280° с 1—10% ланолиновых отходов; после образования однородной массы ее охлаждают до 150°, добавляют лаковые р-рители, а затем жидкие Pb — Mn-сиккативы (дозировка, обычная для масляных лаков); при достижении т-ры смеси 90° к ней при энергичном перемешивании (предпочтительны турбинные мешалки) добавляют 25—40% (к весу пленкообразующих в-в) горячей воды. Полученные по этому способу масляно-лаковые эмульсии неограниченно смешиваются с лаковыми р-рителями, хорошо растираются с пигментами с образованием соответствующих эмалей, не расслаиваются даже после многомесячного хранения и обладают хорошими малярными и антикоррозионными свойствами.

Л. Песин

72571 П. Легко эмульгируемые или коллоидально растворимые восковые продукты. Шиллер (Leicht emulgierbare oder kolloidal lösliche Wachsprodukte. Schiller Georg) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 967238, 24.10.57

Легко эмульгируемые (или коллоидально растворимые) в воде восковые продукты, особенно пригодные в качестве средств ухода за мебелью, полами и кожей, изготовляют на основе синтетич. парафина с т. кип. > 400°, получаемого из CO и H_2 и подвергаемого обработке SO_2 и O_2 при одновременном облучении ртутной или кварцевой лампой до получения продукта присоединения с кислотным числом 50—200 (преимущественно 70—150), к которому добавляют твердый и мягкий парафины или высокомолекулярные карбоновые к-ты. Пример. 40 ч. твердого парафина с кислотным числом 147 (синтетически полученного при гидрировании CO и обработанного на искусств. свету SO_2 и O_2) сплавляют с 27 ч. твердого (с т. размягч. 102°) парафина такого же происхождения и 2,6 ч. циклогексиламина и перемешивают с 69 ч. воды до получения эмульсии; в эту эмульсию вводят 12 ч. пасты мягкого парафина, получаемого обычным способом. При нанесении на линолеум и натирке продукт дает прекрасный блеск.

Б. Шемякин

72572 П. Способ получения органофильного порошка TiO_2, содержащего полимеризующийся этиленовый мономер, поверхностно связанный с размолотыми пигментными частицами. Бансон (Organophilic titania powders containing a polymerizable ethylenic monomer bound to fractured surfaces thereof and their preparation. Benson Richard E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2749248, 5.06.56

Способ получения сухого, тонкодисперсного пигмента рутильной TiO_2 с органофильными свойствами состоит в непрерывном раздроблении и измельчении до тонкого порошка спекшихся, гранулированных частиц пигмента, со средним размером диам. ~ 1 *мм*, в контакте с полимеризующимся этиленовым (напр., виниловым) мономером (содержащим 1—2 двойные этиленовые связи), с которым пигмент взаимодействует при т-ре ниже т-ры полимеризации мономера. Размол продолжают до превращения пигментной TiO_2 в порошок с уд. поверхностью ~ 0,1 *м²/г*. В результате связывания мономера (в весовом кол-ве, эквивалентном 0,41—5% C), с активной тонкодисперсной поверхностью пигмента, последний приобретает органофильные свойства. В качестве мономера можно применять стирол, β-диметиламиноэтилметакрилат, метилметакрилат, акрилонитрил. В качестве ингибитора полимеризации можно применять такие стабилизаторы, как, напр., гидрохинон, пирогаллол, катехин, *трет*-бутилкатехин, β-нафтол, резинат меди, нафтиламин.

Б. Шемякин

72573 П. Способ получения красного кадмиевого пигмента. Аллан, Раммери (Process for preparing cadamium red pigment. Allan Benjamin W., Rummery Frank O.) [The Glidden Co.] Пат. США 2777777, 2777778, 15.01.57

Предложено применять окисные и другие Se-соединения вместо элементарного Se при введении их в р-р Cd-соли и совместном осаждении с CdS. По патенту 2777777 чистый (или с наполнителем) красный Cd-пигмент желаемого оттенка получают путем совместного осаждения при помощи соответственно р-ров сернистого щел. металла или BaS осадка CdS и Se в водонерастворимой форме из р-ра $CdSO_4$, содержащего радикалы к-т H_2SeO_3, H_2SeO_4 и их смеси, образующиеся при растворении в последнем р-ре окисных Se-соединений, напр. SeO_2, SeO_3 (или их смесей), и последующего прокаливания осадка. Согласно патенту 2777778, чистый (или с наполнителем) красный Cd-пигмент получают соответственно из сырой фильтрпрессной лепешки (I) чистого (или с наполнителем) желтого кадмия. Продукт получают из сырой пигментной массы, представляющей собой CdS в виде I, в смеси с SeO_2 и восстановителем (напр., Se, S, двойного соединения Se — S и их смеси). SeO_2 применяется в таком кол-ве, чтобы содержащийся в ней Se и элементарный Se-восстановитель вместе обеспечивали бы достаточное кол-во Se для превращения CdS, при тщательном смешивании с ним и последующем прокаливании, в пигмент красного цвета желаемого оттенка. Восстановитель должен находиться в кол-ве, достаточном для образования SO_2 за счет $\geqslant 1/3$ избыточного кол-ва кислорода SeO_2. Кол-во S должно быть такое, чтобы образовать SO_2 с использованием 60—100% избытка кислорода, содержащегося в SeO_2. I CdS тщательно смешивается с $\geqslant$ 1 окисным соединением Se (в качестве которого можно применять окиси и к-ты Se, галоидный селенил и $SeSO_3$) и затем прокаливается.

Б. Шемякин

72574 П. Пигменты. Хелфейр (Pigment. Helfaer Bertram M.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2772984, 4.12.56

Метод получения новых улучшенных органич. пигментов (I), обладающих повышенной яркостью тона, большой интенсивностью и высокой степенью дисперсности, состоит в том, что сушка I производится в смеси с активированным силикагелем (II) при вес. соотношении между I и II от 1 : 0,05 до 1 : 20, что исключает агрегирование. Применяемый II должен иметь уд. поверхность 100 *м²/г*, средний размер частиц 0,01—50 μ и маслоемкость 100. В качестве I можно применять кубовые и азокрасители, фталоцианиновые красители, лаки и тонеры, трифенилметановые красители и нерастворимые в воде красители, взятые как в готовой пигментной форме, так и в виде лейкооснований с проведением последующего окисления в смеси с II. Пример: 1 ч. кубового красно-фиолетового RH (водн. паста) смешивают с 5 ч. II, после чего добавляют воду до образования текучей массы. Полученную смесь растирают и сушат, сначала выпаривая на паровой бане, а затем в сушилке при 100°. При этом получают сухую мягкую массу, которая легко измельчается с образованием высокодисперсного интенсивного и яркого I. Сравнительные опыты, проведенные в тех же условиях, но без введения II, давали твердый агрегированный I, который трудно перетирался и обладал низкой интенсивностью и тусклым цветом.

К. Беляева

72575 П. Шпаклевка. Хантер (Putty. Hunter Samuel N.) [Hunter Metallic Products Corp.]. Пат. США 2743188, 24.04.56

Патентуется, в доп. к пат. США 2531427, состав (I), пригодный в качестве шпаклевки и т. п., способный сохраняться при нахождении на воздухе или в коррозионной атмосфере, оставаясь эластичным, мягким. I можно пигментировать, окрашивать и лакировать, он имеет большую адгезию к дереву, стеклу или металлу и является огнестойким. I содержит жидкий хлордифенил с содержанием $\leqslant$ 54% хлора, органофильную катион-модифицированную спец. глину (напр. бентонит) и пигмент. Пример. 14—30 ч. хлордифенила и 100 ч. диметилдиоктадециламмоний бентонита.

Б. Шемякин

72576 П. Жидкий очищающий и полировальный состав. Гасс (Liquid cleaner and polisher and method of compounding the same. Guss Charles). Пат. США 2757094, 31.07.56

Состав содержит (в %): жидкого полидиметилсилоксана (I) 0,61, стеарата глицерина 0,035, полиоксиэтиленстеарата 0,035, *трет*-додецилтиоэфира полиэтиленгликоля (II) 0,2, воды 99,12. Смешивают равные кол-ва стеарата глицерина и полиоксиэтиленмоностеарата, 4 ч. полученной смеси вводят в 35 ч. I, добавляют 25% (от веса смеси) теплой воды и разбавляют водой до содержания I в эмульсии 35%. Для приготовления полировального состава берут смесь 1,74% полученной эмульсии и 0,2% II и разбавляют 98,06% теплой мягкой воды. Состав применяют для полирования пластиков, металлич. или лаковых покрытий.

А. Жданов

72577 П. Полировочный состав. Гамильтон (Polisching composition. Hamilton Edgar Kingdon). Пат. США 2738282, 13.03.56

Патентуются полировочные составы для дерева, металлов, кожи и пластмасс, получаемые нагреванием (при 60—70°, с перемешиванием) смесей (в вес. ч.) из 1—20 растворимого органополисилоксана (с 1—3 алкильными, арильными или аралкильными радикалами), предпочтительно с вязкостью 5—200 *сст* при 25°, 40—160 органич. неполярного р-рителя для полисилоксана, предпочтительно с т. кип. в пределах 75—275° (в частности, CCl_4, C_2HCl_3, C_2HBr_3, C_2Cl_4, C_6H_6, лигроина, петр. эфира, нафты, бензина и т. п.), 1—10 светлого продутого касторового масла (с вязкостью 130—400 сек. при $\sim$ 38° по Сейболту), 1—7 смеси карнаубского и пчелиного восков и $<$ 2 анионоактивного сульфатированного алифатич. смачивающего агента. Напр., получают состав (в вес. ч.) из 5 диметилполисилоксана с вязкостью 100 *сст* при 25°, 72 CCl_4, 41 нафты, 5 светлого продутого касторового масла, 1 Na-соли сульфатированного эфира жирной к-ты, 2 карнаубского и 0,4 пчелиного воска. Вместо касторового масла можно применять также кротоновое, льняное, тунговое, соевое, сурепное и другие высыхающие масла, а вместо карнаубского и пчелиного восков — канделильский, лавровый (плодов *Myrica*), японский, спермацет, китайский, а также минеральные (монтанный, парафин, озокерит) и синтетич. (цетиловый спирт, стеариновая к-та и др.) воски.

Я. Кантор

72578 П. Продукт, придающий глянец и сохраняющий окрашенные поверхности (Produit de lustrage et d'entretien des surfaces peintes) [Jean — Noël Poli]. Франц. пат. 1137039, 22.05.57

Продукт, наносимый на любые (исключая водные) лакокрасочные покрытия, сохраняющий и защищающий их от непогоды и придающий им глянец, состоит из жидкой масляной смеси, содержащей стеарин или парафин (образующие непроницаемую, длительно сохраняющуюся пленку на окрашенной поверхности) и нафталин в виде кристаллов. Пример. 40 *г* стеарина или парафина расплавляют (при нагревании до $\sim$ 90°) в $\sim$100 *г* растительного масла, при т-ре $\geqslant$ 80° вводят 30 *г* нафталина, охлаждают до $\sim$ 30°, добавляют 800 *г* летучего р-рителя и $\sim$ 30 *г* спирта (90%-ного) и энергично перемешивают. Продукт пригоден для лакированных поверхностей автомобилей, холодильников и различных бытовых аппаратов.

Б. Шемякин

72579 П. Аппаратура для производства свинцового сурика. Перьер (Apparatus for the manufacture of

red lead. Perieres René A.) [La Soc. Français dite Solumeta]. Пат. США 2761767, 4.09.56

Установка состоит из вертикальной печи (П) для испарения Pb, соединенной с торцевой частью горизонтальной конденсационной камеры (КК). Дуговая трехфазная П снабжена устройством для непрерывной подачи в дугу свинцовой проволоки. Пары Pb из П поступают в КК через торцевую стенку по узкому каналу. Несколько выше, в этой же торцевой стенке имеется приспособление, через которое в КК вводят рециркулирующий воздух. Воздух поступает по спец. каналу, идущему от циркуляционного вентилятора (ЦВ), который смонтирован на противоположной торцевой стенке КК, и непрерывно забирает из КК непрореагировавшие газы. Канал, идущий от ЦВ, снабжен воздушным холодильником, регулирующим т-ру подаваемого в КК воздуха. В кольцевом пространстве между цилиндрич. стенками КК и наружной теплоизоляцией смонтирован электронагреватель. Это же пространство соединено с узкими кольцевыми каналами, расположенными по окружности КК вблизи торцевой стенки, связанной с П. В каналы поступает охлаждающий воздух. Таким путем регулируется т-ра внутри КК. В воздушный поток перед входом в КК вводят дополнительный O_2. В КК, в зоне ввода воздуха, поддерживают т-ру 480—510°; в зоне отбора воздуха 460—480°. Для удаления продукта из КК в нижней ее части смонтирован шнек. Производительность по Pb для установки с КК диам. 3 и длиной 18 *м* $\sim$5 *кг/мин*. Производительность ЦВ при этом до 7,8 *м³/сек*, подача O_2 0,4—0,5 *м³/сек*. Продукт содержит 97—98% Pb_3O_4.

Л. Херсонская

72580 П. Краски для изготовления печатных копий по трафарету. Битти, Флоренс (Stencil duplicating inks. Beatty Julian Lee, Florence Robert Thompson) [A. B. Dick Co.]. Пат. США 2772175, 27.11.56

Патентуется рецептура улучшенных типографских водн. красок (I) для изготовления копий, отличающихся применением новых связующих, растворимых в воде и приобретающих водостойкость после высыхания. В качестве таких материалов могут быть использованы комплексные двойные соли аммония и 2-валентных металлов (Zn, Cu, Cd, Fe) полисахаридов, белков, естественных смол, метил-, карбоксиметилцеллюлозы, полиакрилатов и т. п. в кол-ве 1—15% (к весу I) в зависимости от мол. веса соли и требуемой вязкости. В I можно вводить глицерин, этилен-,диэтилен-, триэтилен-, полиэтиленгликоли, диэтанол-, триэтанол-*н*-формилэтаноламины и другие соединения, препятствующие высыханию I до нанесения на трафарет и улучшающие адгезию и эластичность отпечатка. При наличии в связующем гидроксила или аминогруппы в положении, обеспечивающем прохождение р-ции с альдегидами с образованием соответствующих ацеталей, дополнительное увеличение водостойкости может быть достигнуто введением альдегидов (глиоксаль, пировиноградный), инертных в водн. р-ре и реагирующих в высохшей пленке. Для получения I различных цветов используют как водорастворимые красители, так и диспергированные в воде пигменты. Пример (в %): нигрозин 5,0, смачивающий агент (50%-ный р-р Na-соли диоктилового эфира сульфоянтарной к-ты) 2,0, глиоксаль (30%-ный р-р) 1,5, этиленгликоль 35,0, аммонийницинковая соль карбоксиметилцеллюлозы (2,5%-ный водн. р-р) 56,5.

К. Беляева

72581 П. Связующие для литографской краски на основе таллового масла, этерифицированного эпоксидной смолой и многоатомным спиртом. Мак-Набб (Tall oil esterified with mixture of epoxy resin and polyhydric alcohol used as ink vehicle. McNabb John W.) [American Can Co., Kienle & Co.]. Пат. США 2754277, 10.07.56

Связующее для литографской краски состоит из 39—40 вес.% китайского древесного масла (КМ) и 60—61 вес.% смешанного эфира таллового масла (I). I получают этерификацией таллового масла (ТМ) смесью спиртов, состоящей из 9 вес.% (от общего веса этериф. смеси) эпоксидной смолы (ЭС) с мол. в. порядка 2500, полученной конденсацией *бис*-(4-оксифенил)-2,2-пропана и эпихлоргидрина, и 10,7 вес.% пентаэритрита (II): Пример (в вес. ч.): 49,5 ТМ, 5,65 ЭС и 5,4 II нагревают в атмосфере N_2 до 280° и выдерживают при этой т-ре в течение 3 час. К смеси, имеющей кислотное число (КЧ) 23, добавляют 1,1 II и продолжают нагрев при 300° еще 1 час. В полученный I, охлажденный до 200°, вводят 39,45 КМ и охлаждают смесь до комнатной т-ры. Полученное связующее имеет КЧ 5,5. Приведено еще 15 аналогичных примеров получения связующих. Литографские краски, приготовленные на таких связующих, отличаются высокой скоростью высыхания и хорошими цветостойкостью и блеском пленок.

М. Баркова

72582 П. Типографская краска. Мейджи (Printing ink. Magie William A.). Пат. США 2754218, 10.07.56

Типографская краска, быстро высыхающая без нагревания и имеющая много преимуществ, не свойственных обычным типографским краскам, содержит (в вес.%) 1,5—6 водорастворимого красителя или красочного пигмента, 15—50 алкиларилсульфоната щел. или щел.-зем. металла, 5—50 воды и до 45 углеводородного р-рителя и 15—60 минер. масла (однако общее кол-во р-рителя и масла не должно превышать 60). Рекомендуется, чтобы сульфокислота сульфоната имела мол. в. 375—1000, алкильная часть молекулы сульфоната содержала бы 2—18 атомов С, р-ритель имел бы вязкость (по Сейболту) $<$45 сек. при 38°, а масло $>$45 сек. при 38°. Применение сульфоната соответствующего мол. веса с различным кол-вом воды позволяет легко регулировать вязкость типографской краски в желаемой степени и улучшать ее свойства.

Б. Шемякин

См. также: Глицидилуретаны 72854. Отверждение эпоксидных смол 72849. Применение синтетич. смол тефлона 72445; полиэфирных 72446; эпоксидных 72447. Идентификация пластмасс 72426—72428. Пластификаторы 72495, 72496. Структура синтетич. полимеров 72794. Определение молекулярных весов 72789. Св-ва р-ров полимеров 72790—72793. Теория адгезии 72580. Теория коррозии 71128. Коррозия под покрытием 71144. Пламенное напыление неметаллич. покрытий 71174, 71175. Фосфатирование металлов 71182, 71184. Защитные покрытия 71196, 71198, 71199, 71214, 71218. Тушение пожаров 71324

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

72583. Каучук с улучшенными технологическими свойствами. Бейкер (More about SP rubber. Baker H. C.), Rubber Developm., 1957, 10, № 4, 127—129 (англ.)

Каучук приготовленный смешением 4 ч. свежего натурального латекса и 1 ч. вулканизованного латекса и с последующей обычной переработкой в креп или смокед-шит, обладает рядом ценных технологич. свойств. Шприцованные и каландрованные изделия из смесей на основе этого каучука имеют очень глад-

вые поверхности, малую усадку и незначительно деформируются при длительном хранении. Режим каландрования этих смесей отличается большим допустимым диапазоном т-р. Длительная пластикация каучука на вальцах не приводит к заметному снижению механич. свойств вулканизатов, поэтому допустима неоднократная повторная обработка отходов. Более высокая вязкость этих каучуков по сравнению с обычными предотвращает деформацию и провисание трубок в начальный период вулканизации их острым паром или горячим воздухом. В процессе открытой паровой вулканизации каучуки меньше подвержены воздействию влаги и пара, чем обычные креп и смокед-шит. Р. Осповат

72584. **Маслостойкие смеси из нитрильных и акриловых каучуков. Мотрам, Стармер** (Oil-resistant compositions from nitrile and acrylic rubbers. Mottram S., Starmer P. H.), Rubber and Plast. Age, 1958, 39, № 2, 120—121, 123, 125. Discuss., 126 (англ.)

Обзор. Влияние условий полимеризации и метода приготовления смесей на маслостойкость вулканизатов из нитрильных и акриловых каучуков. Библ. 52 назв. Л. Золотаревская

72585. **Светлые, не выцветающие резины из бутилкаучука. Трит, Аллер** (Light-colored, non-blooming butyl rubber compounds. Treat R. O., Aller J. E.), Rubber World, 1958, 137, № 4, 557—567, 616 (англ.)

Исследовали весьма большое кол-во резиновых смесей из бутилкаучука (БК) с белыми минер. наполнителями и их вулканизаты. Прочные и эластичные резины получаются при вулканизации S с комбинацией тетраметил- или тетраэтилтиурамдисульфида и меркаптобензотиазола, взятых в равных кол-вах (напр., 1,5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука). Введение органич. активаторов, напр. полиэтиленгликоля с мол. в. 6000 или триэтаноламина, несколько улучшает физ.-мех. свойства вулканизатов. Миграция ингредиентов на поверхность вулканизатов зависит от их растворимости и связывания с БК. Для улучшения растворения и распределения ингредиентов в БК смешение должно производиться при т-рах более высоких, чем т-ры их плавления. Если кол-во S в смеси > 1,36 вес. ч. на 100 вес. ч. БК она обязательно мигрирует на поверхность. Существенное значение имеет выбор наполнителей и оптимального соотношения их в тех случаях, когда применяют комбинацию разных наполнителей, а также агентов, улучшающих обрабатываемость. Наилучшие результаты с точки зрения технологич. свойств получают при комбинациях алюмосиликата Na с каолином (до 40 и 35 объемн. ч. соответственно) в присутствии парафина и петролатума; такие смеси обладают исключительно низкой усадкой при шприцевании (14—15%) по сравнению с усадкой смесей из БК с другими комбинациями наполнителей. Ю. Дубинкер

72586. **Зависимость между статическим модулем и твердостью резины. Бартенев Г. М., Захаренко Н. В.**, Каучук и резина, 1958, № 1, 10—12

Изучали зависимость между статич. модулем (СМ) и твердостью (Т) резин из НК, СКС-30, СКН-26, СКН-40, СКБ-30 с пластичностью 50 и 60. В качестве активного наполнителя применяли сажу, неактивного — мел. Для получения резин с различной Т меняли дозировку наполнителя и S. Зависимость между СМ резины и ее Т выражается ур-нием: $E_{\text{ст}} = 0{,}25\ h + h^4/10^6$, где $E_{\text{ст}}$ — СМ (продолжительность испытания 24 часа) h — Т по Шору. Тип каучука и наполнителя не влияют на характер зависимости. С увеличением продолжительности испытания кривая $E - h$ незначительно сдвигается в область более высоких значений Т. Начиная с 4 *мм* для жестких резин и 6 *мм* для мягких Т образца становится постоянной и не зависит от толщины пластины. Продолжительность определения Т практически не влияет на ее величину для всех исследуемых резин, за исключением сырой смеси. Г. Бродский

72587. **Исследование вязкости и среднего молекулярного веса китайского натурального каучука. Цзя-Чжо, Ли Пэй-сэнь**, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 19, 587 (кит.)

Средний мол. вес нескольких образцов НК из Хэнани (определен вискозиметрич. в бензольном р-ре) составляет $8 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6$. Ван Мань-Ся

72588. **Натуральный каучук для применения при низких температурах. Флетчер** (Natural rubber for service at low temperatures. Fletcher W. P.), Rubber Developm., 1955, 8, № 1, 2—7 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 63060.

72589. **Теория адгезии. Брамс** (Théorie de l'adhérence. Brams S. L.), Rev. gén. caoutchouc, 1958, 35, № 1, 55—56 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Для более точной оценки адгезивов при склеивании резины с металлами предложены понятие и термин «характеристической адгезии» (ХА). ХА обозначает степень гипотетич. адгезии в тех случаях, когда адгезионная связь превышает когезионную и разрыв идет по резине. Адгезивы, имеющие при лабор. испытаниях ХА $\geqslant$ 100%, теряют $\sim$ 25% этого значения в производственных условиях в результате неравномерности толщины клеевого слоя, пыли, колебаний влажности, т-ры, однородности клея, состава, пластичности и растекаемости смеси, подготовки металла, теплопроводности и смазки форм и т. п. Вместе с тем, предварительное определение ХА позволяет предусмотреть неизбежный средний статистич. процент брака, особенно при разработке адгезивов для особо трудных случаев склеивания. Ю. Марголина

72590. **Изучение наполнителей каучука с помощью электронного микроскопа. 1—3. Мидзуватари, Аракава, Хасэгава, Кодзава**, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 5, 376—377 (японск.)

Краткое описание результатов, приведенных в ранее опубликованных сообщениях тех же авторов. Ю. Ермаков

72591. **Поправка к статье Гофмана «Удельная поверхность светлых наполнителей каучука».—** (Berichtigung.—), Plaste und Kautschuk, 1958, 5, № 2, 59 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 55946.

72592. **Улучшение связи между каучуком и сажей. Брендл** (L'amélioration de la liaison entre noir de carbone et caoutchouc. Braendle H. A.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 12, 1253—1258, 1207, 1208, 1209, 1210 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Обзорная статья. Библ. 59 назв. Ю. Марголина

52593. **Тепловой режим при вулканизации резины. Части 1—5. Кубота, Гоми, Симода, Куро и**, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 5, 377—378 (японск.)

Краткое описание содержания ранее опубликованных сообщений тех же авторов. Ю. Ермаков

72594. **Защита резины от естественного старения. Кармиц** (Contribution à l'étude de la protection du caoutchouc contre les agents atmosphériques. Karmitz Pierre), Rev. nickel, 1957, 23, № 4, 98—102 (франц.)

Исследовали $\sim$ 40 различных органич. соединений Ni. Наиболее эффективны для защиты от образования поверхностных трещин дибутилдитиокарбамат (I) и ксантогенаты (II) Ni, особенно изопропилксантогенат. I и II ускоряют тепловое старение резин, вулканизо-

ванных с S и тиазолами, однако применение дитиокарбаматов, антиоксидантов и некоторых усилителей, нейтрализует вредное действие I и II. Предполагается, что защитное действие I и II связано с их способностью поглощать некоторые особенно вредные излучения в области 3150—3350 A. Ю. Марголина

72595. Резина в оборудовании для механической обработки. Часть 2. Транспортерные ленты, резиновые контейнеры, шины для тележек, рукава, амортизаторы. Паррис (Rubber in mechanical handling equipment. Part 2. Elevator belts, rubber containers, tyres for industrial trucks, hose, antivibration mountings. Parris R. W.), Rubber Developm., 1955, 8, № 1, 10—15 (англ.)

Обзорная статья. Библ. 14 назв. Р. Осповат

72596. О гигиеническом значении пенистой резины. Дёлль (Über die hygienische Bedeutung des Schaumgummis. Döll H.), Plaste und Kautschuk, 1958, 5, № 1, 20—21 (нем.)

Исследовали антибактериальное действие (АБ) пенистой резины на различных болезнетворных культурах. Максим. эффект получен в опытах со стафилококком. Носителем АБ-свойств являются, по-видимому, ускорители вулканизации, содержащие S. Старение резины снижает ее АБ-активность, однако продолжительная выдержка в автоклаве не оказывает заметного влияния. Р. Осповат

72597. Набойки для обуви из синтетического каучука. Гаррис (Synthetic top pieces for shoes. Harris J. D.), Rubber and Plast. Age, 1958, 39, № 2, 141 (англ.)

Для набоек высоких каблуков разработаны износостойкие смеси на основе нитрильного каучука и термореактивной фенольной смолы, усиленные силикатным наполнителем высокой дисперсности. Смола хорошо совмещается с каучуком и благодаря структурирующему действию повышает прочность. Смолу вводят при 90—100°. Пример рецепта (в вес. ч. на 100 нитрильного каучука полисар «кринак» 802): фенольная смола «целлобонд» H.831 20, ZnO 5, стеариновая к-та 0,5, каптакс 1,8, дифенилгуанидин 0,6, тиурам 0,6, желтая охра 5, TiO_2 1, кремнеземный наполнитель «манозил» VN3 67, S 2,5. Вулканизация 15 мин. при 153°. Физ.-мех. свойства: сопротивление разрыву 202 *кГ/см²*, модуль (100%) 109 *кГ/см²*, относительное удлинение 225%, сопротивление раздиру 105 *кГ/см²*, твердость (в градусах B. S.) 95, истираемость 220 *см³/л. с.* в час, остаточное сжатие 2,6%, уд. в. 1,24. М. Монастырская

72598. Получение бесшовных полых изделий из каучука и пластмасс по способу Холофоль. Опавский (Die Herstellung von nahtlosen Hohlkörpern aus Kautschuk und plastischen Massen nach dem Holofol-Verfahren Opavsky W.), Dechema Monogr., 1956, 28, № 363—391, 392—396 (нем.)

Пластинки или пленки из каучука (НК или СК) или пластмасс подвергают набуханию таким образом, что внутри остается тонкая устойчивая сердцевина. По достижении определенной степени набухания резко повышают т-ру. Поверхность высыхает и препятствует дальнейшему испарению продифундировавшей внутрь жидкости. Последняя при определенной т-ре превращается в пар и раздувает пленку. Применяют смеси р-рителей и в-в, вызывающих набухание, содержащие значительные кол-ва воды; смесь не должна растворять материал пленки. Под действием т-ры и давления при раздувании сердцевина приобретает текучесть и образуется гладкая внутренняя поверхность. При набухании можно добавлять различные химикалии, изменяющие свойства пленки. Таким образом из пленки ацетилцеллюлозы толщиной 0,01—5 *мм* получают тонкостенные трубки диам. 0,001—1 *м*. Обработку пластин из НК ведут в водн. р-ре ускорителей вулканизации. Для СК требуется жидкость с более высокой т-рой кипения. В случае каучука может быть осуществлен непрерывный автоматич. процесс, состоящий из операций: вулканизации в ванне (внутри остается невулканизованная смесь — 5—10% от толщины пластины), промывки в воде, легкого набухания без деформации, раздувания при облучении ИК-лучами и окончательной вулканизации полого изделия, внутрь которого вдувается тальк. М. Монастырская

72599. Определение цинка в резине. Эльман (Stanovení zinku v pryži. Oehlmann Friedrich), Chem. prûmysl, 1958, 8, № 1, 44—46 (чешск.; рез. русск., англ.)

Навеску резины сжигают, золу выщелачивают горячей HCl и пропускают р-р через колонну с ионообменной смолой вофатит L-50. Zn элюируют 0,05 н. HCl и определяют количественно по Урбашу [Urbasch, Chem-Ztg., 1922, 46, 54). Из резюме автора

72600 П. Смеси полиэфиров, модифицированных изоцианатами с белым фактисом. Брус (White factice and isocyanate-modified polyester composition. Bruce William L.) [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2782172, 19.02.57

Для устранения термич. деструкции и улучшения физ.-мех. свойств резин из полиэфирноизоцианатных каучуков в смесь на 100 вес. ч. каучука вводят 0,50—30 вес. ч. белого фактиса. Полиэфирноизоцианатные каучуки относятся к классу продуктов р-ции смесей, состоящих из: 1. Бифункциональных реагентов (БР) с гидроксильным числом (ГЧ) 40—100 и кислотным числом (КЧ) 0—7, включающих $\geqslant$ 1 дикарбоновой к-ты и $\geqslant$ 1 бифункционального реагента, в котором функциональные группы являются гидроксилами и аминогруппами, причем содержание аминогрупп $\leqslant$ 7,5% от общего числа функциональных групп; и $\geqslant$ 1 диизоцианата в кол-ве 0,70—0,99 молей на 1 моль БР (напр., 4,4-дифенил-, 4,4-дифениленметан-, дианизидин-, 4,4′-толуидин-, 1,5-нафталин-, 4,4′-дифенилэфир-, или *п*-фенилендиизоцианат). 2. Тех же реагентов, содержащих 30% аминогрупп от общего кол-ва функциональных групп с ГЧ 30—40 и КЧ 0—12 и $\geqslant$ 1 толуилендиизоцианата в кол-ве 0,85—1,10 молей на 1 моль БР. 3. Полиэфира (I) с ГЧ 30—140 и КЧ 0—12, полученного из БР, содержащих $\geqslant$ 1 дикарбоновой к-ты с числом атомов C $\geqslant$ 3 и $\geqslant$ 1 гликоля; реагентов, относящихся к классу диаминов, аминоспиртов, дикарбоновых к-т, аминокарбоновых к-т, оксикислот, мочевины, гуанидинов или тиомочевин, содержащих первичные аминогруппы, причем содержание групп NH_2 или COOH в реагентах равно 0,06—0,24 *экв* на 1 моль I; и $\geqslant$ 1 толуилендиизоцианата в кол-ве 0,85—1,10 молей на 1 моль I. 4. I с ГЧ 40—100 и КЧ 0—7, реагентов с содержанием групп NH_2 и COOH 0,06—0,48 *экв* на 1 моль I, диизоцианата в кол-ве 0,70—0,99 молей на 1 моль I. И. Туторский

72601 П. Пластикация каучука. Фурукава, Нисида, Есихара (Furukawa Junji, Nishida Seizo, Yashihara Masanori) [Кёто дайгаку кагаку кэнкюсётё]. Японск. пат. 3834, 6.06.55

Каучук обрабатывают 2-(*п*-нитрофенилазотио)-бензотиазолом или 1,4-*бис*-(2-бензотиазолилтиоазо)-бензолом. Э. Тукачинская

72602 П. Полуусиливающие наполнители резиновых смесей (Charges semi-renforçantes pour mélanges caoutchouteux [Argirec]. Франц. пат. 1128611, 8.01.57

В качестве наполнителей применяют различные алюмосиликатные глины с отношением Al : Si = 0,85—1,2. Р. Беркович

72603 П. **Наполнители резиновых смесей** (Charges pour mélanges caoutchouteux) [Argirec]. Франц. пат. 1133697, 1.04.57

Минеральные наполнители типа глин или каолинов (аржирек В. 24 и PBF 3) с повышенным содержанием Al смешивают предварительно с ускорителем типа тиурама (0,2—0,6 вес.% от веса наполнителя), что повышает на 10% их усиливающее действие. Резины с 60% этих наполнителей имеют сопротивление разрыву 190—295 *кГ/см²*, относительное удлинение 500—575 %, твердость 57—62, сопротивление раздиру 48—77 *кГ/см*.

Ю. Марголина

72604 П. **Способ получения нестуднеобразной, тонкодисперсной кремнекислоты для применения в качестве наполнителя натурального и синтетического каучука и других эластомеров. Андрих** (Verfahren zur Herstellung einer als Füllstoff für natürlichen und synthetischen Kautschuk und andere Elastomere besonders geeigneten feinteiligen, nichtgelatinösen Kieselsäure. Andrich Kurt) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler]. Пат. ФРГ 966985, 26.09.57

На силикат Na в присутствии электролитов действуют в-вами, дающими H^+ (к-ты, кислые Na- или NH_4-соли). Р-р или суспензию силиката и р-р к-т добавляют в интенсивно перемешиваемый р-р нейтр. электролита (5—10% от реакционной смеси); введение р-ров производят в разных местах, вверху и внизу аппарата. Часть электролита можно вначале смешивать с к-той. Нейтр. электролит может состоять из тех же ионов, что и соль, получаемая при высаживании кремнекислоты; эту соль после концентрирования или разбавления надлежит использовать в качестве нейтр. электролита. Процесс можно вести непрерывным путем. Пример. В 1 *л* 7,5%-ного р-ра NaCl вводят при 70° одновременно 188 *г* растворимого Na-стекла в 375 *см³* воды и 1 н. HCl; pH 5. Получается 53 *г* кремнекислоты с насыпным весом 0,32 *г/см³*.

М. Монастырская

72605 П. **Способы приготовления резиновых смесей. Сталинский** (Procédé de préparation des mélanges de caoutchouc naturel ou synthétique. Stalinsky Eugène) [Les Isolants Francais]. Франц. пат. 1134584, 15.04.57

Непластицированный каучук измельчают в зерна размером ≤ 10 *мм*, смешивают с ингредиентами и нагревают до т-ры > 80°. Смесь затем обрабатывают в резиносмесителе или на вальцах. Время смешения при этом значительно снижается по сравнению с обычным способом.

Р. Беркович

72606 П. **Способ получения сажевых паст и брикетов. Вердье** (Procédé de fabrication de produits à base de noir carbone et produits en résultant. Verdier André-Louis). Франц. пат. 1135554, 30.04.57

Для облегчения введения сажи в резиновую смесь ее диспергируют в избытке пластификатора: сосновой смоле, стеариновой к-те, ненасыщ. ароматич. углеводородах, эфирах. Из полученной смеси на центрифуге выделяют сажевую пасту, которая затем поступает на автоматич. пресс, выпускающий сажевые брикеты, содержащие 90% сажи и 10% пластификатора.

Р. Беркович

См. также: Губка из латекса 72460. Хлоркаучук 72427, 72525, 72542. Циклокаучук 72521. Прививка стирола на НК 72833; СК 72412; неопрен, идентификация 72427. Бутилкаучук 72471, 72507. Полиизобутилен 72466, 72786, 72792. Р-ры каучука, вязкость при высоком разбавлении 72791. Корд найлоновый 72612. Антикоррозионные покрытия 71192. Облицовочный материал 72504. Краски для резиновых изделий 72524

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

72607. **Перспективы развития промышленности искусственного волокна в Польше. Белявский, Висняковский, Брейдыгант-Мирославская** (Perspektywy rozwojowe przemysłu włókien sztucznych w Polsce. Bielawski Z., Wiśniakowski St., Brejdygant-Mirosławska M.), Przegl. papiern., 1958, 14, № 3, 76—79 (польск.)

72608. **Предсозревание буковой целлюлозы. Асаока** (Asaoka Hiroshi), Сэньи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, 13, № 12, 855—860 (японск.; рез. англ.)

72609. **Исследование в инфракрасном спектре отделанных гидратцеллюлозных пленок. Бандель** (IR-Untersuchungen an hochveredelten Zellulosehydratfilmen. Bandel W.), Melliand Textilber., 1958, 39, № 2, 204—206, 207—210, 211 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Проведено исследование в ИК-спектре вискозной пленки, отделанной различными смолами. Полученные спектрограммы не показали наличия хим. связи между смолой и целлюлозой при отделке гидратцеллюлозной пленки мочевиноформальдегидной, меламиноформальдегидной, поливиниловой смолами и полиакриловой к-той. После обработки пленкии CH_2O обнаружено уменьшение числа ОН-группы.

А. Роговина

72610. **Новые волокна, подобные шерсти. Трайл** (Nouvelles fibres analogues à la laine. Traill D.), Chimie et industrie, 1958, 79, № 3, 290—301 (франц.; рез. англ., нем., исп.)

Приводятся данные о произ-ве и потреблении различных текстильных волокон за 1909—1950 гг. Рассматриваются важные для товаров широкого потребления свойства натуральных, искусств. и синтетич. волокон в зависимости от их хим. строения и методов изготовления и упрочнения. Наиболее подробно описаны получение и свойства искусств. белковых волокон (напр., ардиль), обладающих наиболее шерстеподобными свойствами из всех хим. волокон. Из синтетич. волокон ближе всего по свойствам к шерсти волокна из полиэтилентерефталата, напр. терилен.

Р. Муромова

72611. **Исследование волокна ланон. Кирхнер** (Untersuchungen an Lanonseide. Kirchner Horst), Dtsch. Textiltechn., 1958, 8, № 1, 9—10 (нем.)

Приведены физ.-мех. показатели (разрывная прочность, удлинение, упругие свойства) волокна ланон, получаемого из полиэтилентерефталата. В зависимости от т-ры и времени фиксации усадка ланона изменяется в широких пределах. Прочность достигает миним. значения при т-ре фиксации 115°. Опыты получения крученой пряжи из ланона для произ-ва носков не дали положительных результатов, так как извитость, возникающая при термообработке крученой пряжи при 114°, исчезает под действием нагрузок.

А. Пакшвер

72612. **Синтетические полимеры в автомобильных шинах. Сверд** (Plast i däck tillåter högre belastningsvärden. Swärd Gunnar), Plastvärlden, 1957, 7, № 7—8, 344, 346, 348 (шведск.)

Технико-экономические преимущества применения найлонового корда вместо вискозного в автомобильных шинах.

Л. Песин

72613. **От волокна к пряже. Переработка акрилового волокна орлон. Уэлс** (Fibre to yarn. Processing 'Orlon' acrylic fibre. Wells Robert A.), Fibres, 1958, 19, № 4, 108—114 (англ.)

72614 П. Способ приготовления прядильных растворов полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила. Пирот (Verfahren zur Herstellung von Spinnlösungen aus Polyacrylnitril bzw. seinen Mischpolymerisaten. Pirot Ernst) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 1007945, 7.11.57

В качестве р-рителя полимера и сополимеров акрилонитрола используют смесь нитрила гликолевой к-ты (60—95 вес.%, оптимально 65—75) и этиленхлоргидрина (5—40 вес.%, оптимально 25—35). В результате добавления в р-ры CH_2O и SO_2 улучшается накрашиваемость получаемого волокна. Напр., 1,8 *кг* полиакрилонитрила и 8,2 *кг* р-рителя, состоящего из 70 вес.% нитрила гликолевой к-ты и 30 вес.% этиленхлоргидрина, смешивают при 15—20° при одновременном обезвоздушивании. Полностью обезвоздушенную смесь нагревают при постоянном перемешивании до 110—115° и выдерживают при этой т-ре в течение 1 часа. Образующийся светлый р-р фильтруют и направляют на прядение по сухому способу. Полученное волокно после вытягивания в 10 раз имеет прочность 40 *ркм* и удлинение 1—12%. В результате термофиксации вытянутого волокна прочность его увеличивается до 43—45 *ркм*, а удлинение до 20—25%. А. Волохина

72615 П. Способ получения волокон из полимеров и сополимеров винилхлорида (Procédé de fabrication de fibres de chlorure de polyvinyle on de copolymére de chlorure de vinyle) [Kureha Kasei Co., Ltd]. Франц. пат. 1129496, 22.01.57

Приготовляют смесь полимера или сополимера винилхлорида с высокой степенью полимеризации (СП) (600—2500) с пластификатором (диэтилфталатом, дибутилфталатом, диоктилфталатом, трифенилфосфатом, трикрезилфосфатом или бутилфталилбутилгликолятом) 10—60% от веса полимера и стабилизатором (стеаратом Ва, салицилатом Са или трибензилстеаратом Pb), 1—5% от веса полимера, нагревают для получения расплава и формуют волокно с вытягиванием нити на холоду или при нагревании. Промывают свежесформованное волокно р-рителем пластификатора (напр., охлажд. мономером винилхлорида, лигроином, CCl_4, трихлорэтиленом или трихлорэтаном и т. д.) и подвергают термообработке. Напр., порошкообразная смесь из 65% поливинилхлорида со СП 1000, 30% диэтилфталата и 5% стеарата Ва непрерывно подается из загрузочной воронки посредством шнекового питателя в прядильный аппарат типа червячного экструдора с плавильной трубой, снабженной обогревом и винтом для выдавливания расплава через отверстия фильеры. Волокно через фильеры подается в тепловую водяную ванну (70°), подвергается вытягиванию на 200% от первоначальной длины в воздушной среде при 20° при прохождении через ролики, вращающиеся с различными окружными скоростями, пропускается во вторую горячую водяную ванну (90°), где вторично вытягивается также на 200% при прохождении между роликами, погруженными в ванну, и принимается на бобину с общей вытяжкой 400%. Для удаления пластификатора и частично стабилизатора вытянутое волокно пропускается в течение 20 мин. через р-р мономерного винилхлорида, охлажденный до —20°, и затем подвергается термообработке при 100°. Полученное волокно имеет прочность 27 *ркм*, удлинение 20% и т-ру усадки 70—80°. В. Федоров

См. также: Методы исследования волокнообразующих полиамидов 72785, 72789, 72797. Целлюлоза, рентгеновская характеристика 72796. Ацетилцеллюлоза, св-ва р-ров 72790. Найлон 6 и найлон 66, т-ра стеклования 72799. Полимеризация и деполимеризация ε-капролактама 72842, 72843

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

72616. Проблемы автоматизации целлюлозно-бумажного производства. Дуда (Niektóre problemy automatyzacji. Duda Zdzisław), Przegl. papiern., 1957, **13**, № 10, 311—318, XXXIX (польск.; рез. русск., англ.)

Рассмотрено современное состояние и перспективы автоматизации. Ю. Ч.

72617. Затруднения с сырьем для целлюлозы. Шеница (Težave pri oskrbi s celuloznim in jamskim lesom. Šenica Viktor), Les (Jugosl.), 1958, **10**, № 1, 2—4 (словенск.; рез. нем., англ.)

В Югославии, несмотря на расширение, произ-во бумаги не покрывает потребности в ней. Одновременно возрастает спрос на древесную целлюлозу (Ц) и изыскиваются новые источники сырья для ее произ-ва, напр. отходы лесопиления. Намечается уменьшение расхода древесины как топлива, увеличение потребления тополя и использования более тонкого древесного баланса в произ-ве Ц. Из резюме автора

72618. О факторах, влияющих на процесс водного предгидролиза тростника (*Phragmites communis*). **Симионеску, Фельдман** (Sur quelques facteurs qui influencent la pré-hydrolyse du roseau (*Phragmites communis*) avec de l'eau. Simionescu Cristofor, Feldman Dorel), Papeterie, 1957, **79**, № 9, 589, 591, 593, 595, 596 (франц.)

Водный предгидролиз измельченного до размера 2—3 *см* тростника (*Phragmites communis*) проводили для перевода гемицеллюлоз (Г) в растворимое состояние и получения полупродукта с повышенным содержанием целлюлозы (Ц) для целлюлозно-бумажной пром-сти. Среднее содержание Ц в полученном полупродукте 53—68%, лигнина 22—34%, пентозанов 17—1%. Максим. выхода продукта (65—80%) с содержанием Ц 59—68% достигали при 6-час. обработке при гидромодуле 1 : 20 и 1 : 15 и давл. 5—7 *атм*, для гидромодуля 1 : 10, 1 : 7, 1 : 4 и 1 : 2 при 7—9 *атм*. При 1-час. обработке при гидромодуле 1 : 4 и давл. 6—8 *атм* получали продукт, содержащий Ц 60—63% и пентозанов 11—6%. Максим. содержание (0,7%) фурфурола в р-ре получали при 6-час. обработке под давл. 3,5 *атм* или 1—2 часа при 6 *атм*. Н. Рудакова

72619. Быстрые непрерывные методы производства целлюлозы из багассы с очисткой ее от сердцевины. Атчисон (Rapid continuous methods for depithing and pulping bagasse. Atchison Joseph E.), Sugar J., 1957, **20**, № 6, 30—35, 37—39 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 31040.

72620. Исследование нулевого волокна буковой сульфитной целлюлозы. Бандель (Untersuchungen an 0-Fasern von Buchensulfitzellstoffen. Bandel Werner), Das Papier, 1957, **11**, № 11—12, 238—244 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследованием трех типов целлюлозы (Ц) различной степени провара установлено, что нулевое волокно (НВ) буковой сульфитной Ц имеет более низкую степень полимеризации, более короткие цепи, повышенное содержание смолы и карбоксильных групп и более легко подвергается ксантогенированию. При ксантогенировании наибольшая роль принадлежит относительному содержанию длинноволокнистой фракции, так как целлюлозные волокна, состоящие из длинных цепей, показывают наиболее низкую степень провара и обусловливают главным образом затруднения при ксантогенировании. М. Белецкая

72621. Об экстрактивных веществах березовой сульфитной целлюлозы. I. Содержание экстракта в зависимости от даты срубки. Периля (Koivusulfittisel-

luloosan uuteaineista. I. Koivun kaato-ajan vaikutus eetteriuutteen määrään. Perilä Olavi), Paperi ja puu, 1958, 40, № 4a, 159—164 (финск.; рез. англ.)

Исследованы эфирные экстракты из сульфитной целлюлозы (Ц), из березы, срубленной с интервалами в 2 месяца. Варке подвергали свежую и выдержанную щепу. В эфирных экстрактах из Ц, сваренной из древесины (Д), срубленной в марте, были определены: неомыляемая часть, омыляемые к-ты и насыщ. жирные к-ты от пальмитиновой до бегеновой в составе омыляемых к-т. Все результаты сравнивали с эфирными экстрактами той же древесины. Кроме того, сульфитную Ц фракционировали по величине волокна и определяли содержание способных к осаждению смол в отдельных фракциях Ц. Наибольшие кол-ва экстрактивных в-в были получены из Ц мартовских образцов Д — 4% из свежей щепы и 2,86% из сухой, наименьшие — из Ц июльских образцов — 2,4 и 0,89% соответственно. Это подтверждает, что для получения миним. содержания экстракта в сульфитной Ц следует срубать Д летом. Около 15% от насыщ. жирных к-т березовой Д растворяются при варке Ц из свежей щепы. Сушка щепы перед варкой уменьшает это кол-во более чем на 35%. Фракции более короткого волокна содержали относительно большие кол-ва и экстрактивных в-в и отлагающихся смол. Резюме автора

72622. **Производство из осиновой древесины нейтрально-сульфитной целлюлозы для гофрированых материалов. Хорст** (NSSC corrugating medium pulp from aspen wood. Horst C. W.), Paper Mill News, 1958, 81, № 12, 46, South. Pulp and Paper Manufacturer, 1958, 21, № 3, 76, 78 (англ.)

Американская компания Box Board на з-де с суточной производительностью 375 *т* вырабатывает из осины на уникальной установке нейтрально-сульфитную целлюлозу с выходом 78%. Щепу (Щ) подают винтовым питателем в два шеститрубных котла непрерывного действия. В первой камере Щ опрыскивают варочным р-ром (9,5% Na_2SO_3 и карбонатный буфер в кол-ве, обеспечивающем pH 8—8,5, гидромодуль 2,5 : 1). В течение 12 мин. Щ проходит все шесть камер при т-ре 190° и давл. 11,6 *атм*. После выдувки из Щ отделяют пар, который используют на нагрев оборотной воды. Массу (М) с конц-ией 43% винтовым конвейером передают на 6 дисковых рафинеров. Перед рафинированием М разбавляют крепким черным щелоком до конц-ии 14—16%. Рафинированную М с садкостью 750 по Канадскому стандарту через вибрационную камеру, регулирующую равномерность массы, винтовым транспортером подают в 4-ступенчатую противоточную промывную систему, работающую под давлением. Перед первой ступенью М разбавляют водой до конц-ии 10%, перед всеми остальными ступенями — до 14%. В конце промывки в каждой ступени М концентрируют до 30%. При высокой конц-ии М расход воды на промывку невелик. Промывная система обеспечивает почти теоретич. удаление хим. в-в, которые предполагают регенерировать. М. Цыпкина

72623. **Новые методы увеличения выхода и улучшения качества древесной массы. Часть II. Вульч** (Nowe metody zwiekszenia wydajności i poprawienia jákości mas drzewnych. Cz. II. Wultsch F.), Przegl. papiern., 1957, 13, № 10, 289—296 (польск.)

В опытах сульфитной варки по методу «Виламо» после 16-мин. пропитки для щепы (Щ) влажностью 15% и 45% абсорбция SO_2 составляла 12 *г* на 100 *г* Щ; при обычной варке после 180 мин. не устанавливается равновесия между влажной и сухой щепой: 100 *г* сухой щепы поглощали 6 *г* SO_2, влажной — 8 *г* SO_2. Через 1 час кол-во поглощенного варочного щелока при пропитке было вдвое больше, чем при обычной варке; число Роэ полученной целлюлозы составляло 28—30 ед. При нейтр. моносульфитной варке полуцеллюлозы (ПЦ) по методу ALB — Semicell выход массы составлял 80—85% с большим кол-вом длинных волокон (до 1,38 *мм*). Процесс ведут при 120° (после эвакуации воздуха в течение 1 часа). Т-ру поднимают с 50 до 120°, а давление до 15 *ат* в течение 6 час. При этом происходит пластификация лигнина с присоединением SO_2. Белизна массы равна 60—64 G. E. и при отбелке H_2O_2 может быть увеличена на 12—14 G. E. Достоинством метода является большой выход ПЦ и возможность использования древесины различных пород. Расход энергии при дефибрировании для хвойных пород уменьшается на 10—20%, для лиственных составляет 550—700 *квт-час* на 1 *т* массы. Введение в композицию ПЦ взамен древесной массы увеличивает механич. прочность бумаги в 2—3,3 раза. Опытные выработки газетной бумаги с добавлением до 22% ПЦ (взамен сульфитной целлюлозы) лишь незначительно уменьшали механич. прочность на разрыв (3210 *м* вместо 3460 *м*). Часть I см. РЖХим, 1958, 52299. Е. Гурвич

72624. **Хлорирование сульфатной целлюлозы. Действие повышенной температуры хлорирования на вязкость и белизну отбеленной целлюлозы. Эрикссон, Стокман** (Chlorination of sulphate pulp. Effect of elevated chlorination temperature on the viscosity and brightness of the bleached pulp. Eriksson Ingemar, Stockman Lennart), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 19, 663—674 (англ.; рез. шведск., нем.)

72625. **О структуре целлюлозных волокон. Волек** (Struktura celuloznih vlakana. Volek Ivan), Kemija u industriji, 1956, 5, № 8, 173—176 (сербо-хорв.)

72626. **Приготовление смешанных ангидридов хлоруксусной и других органических кислот и этерификация ими целлюлозы. Асикари** (Ashikari Nobuyuki), Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 10, 740—742 (японск.)

72627. **Определение пригодности древесной целлюлозы для ацетилирования. Борген** (Determination of acetylation suitability of wood pulp. Borgen Gerd L.), Norsk skogind., 1957, 11, № 12, 522—526 (англ.; рез. норв.)

Для оценки реакционной пригодности целлюлозы (Ц) для ацетилирования (А) разработан метод полного А малых проб Ц (10—20 *г*), основанный на измерении способности к фильтрованию р-ра триацетата Ц и определении содержания нерастворенного волокна, степени помутнения и окраски р-ров. Ацетилируют Ц смесью CH_3COOH (I), $(CH_3CO)_2O$ (II) и H_2SO_4 (III). Измельченную, выдержанную 24 часа при 65% относительной влажности Ц обрабатывают I (105 *мл* на 15 ± 0,5 *г* Ц) при 20° в течение 16 час. при непрерывном перемешивании; прибавляют 120 *мл* охлажд. до 5° II, выдерживают в ванне со льдом 15 мин. и прибавляют 15 *мл* катализирующей смеси из 4,6 *г* III на 100 *мл* I. Смесь взбалтывают каждые 5 мин.; через 15 мин. ее помещают в термостат при 34° и включают мешалку. Продолжительность А 3—5 час. А — заканчивают по достижении определенной, нужной для фильтрования вязкости р-ра, измеряя вязкость по продолжительности падения в р-ре стеклянного шарика (диам. 6 *мм*). По окончании А смесь выливают в 115 *мл* 80%-ной I, содержащей 1,6 *г* CH_3COONa на 100 *мл*. Полученный р-р триацетата Ц фильтруют под давлением в спец. аппарате. Фильтруемость $F = A_x / A_s \cdot 100$, где A_x — вес фильтрата испытуемой Ц, а A_s — вес стандартной Ц. В большинстве случаев у Ц, предназначенной для А, F = 80—150, для очень хороших Ц F = 150—200, для вискозной сульфитной Ц F = 0—10. Примесь только 0,5% недостаточно очищ. волокон к Ц

снижает *F* со 100 до 44. Точность метода по статистич. анализу ± 6—11% при вероятности 95%.

В. Высотская

72628. Оксиалкиловые эфиры целлюлозы. Фроман (De hydroxyalkyleters van cellulose. Froment G.), Ind. chim. belge, 1958, **23**, № 1, 3—14 (флам.; рез. франц., англ., нем.)

Исследовано взаимодействие алкалицеллюлозы (АЦ) с окисью этилена и окисью пропилена, в присутствии ацетона в качестве разбавителя, при 30°. Авторы различают степень замещения (СЗ), показывающую, какое число молей окиси алкилена (I) реагирует с гидроксильными группами одного остатка $C_6H_{10}O_5$, и мол. замещение (МЗ), показывающее общее число молей I, вступающей в р-цию и связанной не только с гидроксилами целлюлозы (Ц), но и с гидроксилами замещающих остатков (также в расчете на $C_6H_{10}O_5$). Выход эфира Ц (ЭЦ) по I характеризует отношение МЗ к общему кол-ву взятой для р-ции I. При сохранении постоянным кол-ва щелочи (II) в Ц при 14—20%-ной конц-ии II в р-ре наблюдается максимум выхода эфиров — для оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ) до 45,5% и для оксипропилцеллюлозы (ОПЦ) до 37%. При постоянной конц-ии II (18%) выход ОЭЦ изменяется с изменением содержания II в алкалицеллюлозе (АЦ). Напр., для ОЭЦ максим. выход (45,5%) получается при отношении весов АЦ и Ц 2,57 и миним. выход (3,8%) при отношении 3,50. Такой же оптимум выхода ЭЦ по I наблюдался при изменении содержания II в АЦ, при постоянном содержании воды в ней (20 молей на 1 моль $C_6H_{10}O_5$). Один и тот же максимум выхода ЭЦ был получен для содержания воды в АЦ 12 и 20 молей $H_2O/C_6H_{10}O_5$, при содержании II 1,2—1,6 молей/$C_6H_{10}O_5$. Увеличение содержания воды уменьшает выход ЭЦ, но это уменьшение выражено слабее при высоких конц-иях II. Оптимальными условиями получения обоих ЭЦ является содержание в АЦ 2,57 по весу Ц 18%-ной II. Результаты опытов указывают на повышенную реакционную способность АЦ-I и на большое значение диффузионных явлений. При конц-ии II, меньшей 12%, получить полностью растворимые в воде ЭЦ не удается, независимо от СЗ. При 50° I используется менее полно, чем при 30°. Увеличение кол-ва ацетона от нуля до 270 *мл*/$C_6H_{10}O_5$ уменьшает скорость р-ции, но не отражается на СЗ. Также не влияет на СЗ и 1—4-диоксан. Бензол замедляет р-цию и уменьшает выход ЭЦ с 45,5 до 35,5%; получающийся продукт полностью в воде не растворим, хотя и имеет МЗ, соответствующее полной растворимости ЭЦ.

А. Закощиков

72629. Влияние структуры волокна на нитрование природной целлюлозы. Миллер, Таймелл (Influence of the fiber structure on the nitration of native cellulose. Miller Bernard, Timell T. E.), Text. Res. J., 1956, **26**, № 4, 255—263 (англ.)

Хлопковый пух нитровали стандартной нитрующей смесью при 5°, в присутствии и отсутствии 85%-ной H_3PO_4, а также при —32°. Нитраты фракционировали методом фракционного растворения 14 различными смесями этилацетата и спирта, из р-ров удаляли большую часть р-рителя, остаток растворяли в ацетоне и осаждали фракцию нитрата водой. Исследованы хим. состав и мол. вес каждой фракции. Показано, что нитрование обычно протекает быстро, сравнительно с другими р-циями целлюлозы (Ц) и в соответствии с истинным хим. равновесием. Получаемые нитраты растворимы в различных р-рителях в широких пределах степени замещения, что является резким контрастом с ацетатами, которые становятся вполне растворимыми в некоторых органич. р-рителях только при полной этерификации. Эти наблюдения указывают на однородное распределение заместителей в нитратах, вероятно вследствие способности нитрующего агента проникать с самого начала р-ции во всю массу микрофибрилл, причем эта способность приводит к некоторой неоднородности конечного продукта — внешние части микрофибрилл замещены в меньшей степени, чем внутренние кристаллич. области. Указанная неоднородность нитратов Ц по величине является меньшей, чем неоднородность других производных Ц, но достаточной, чтобы оказать влияние на свойства растворимости продукта.

Ю. Вендельштейн

72630. Новое в химии лигнина осины. Перл, Бейер (New developments in the chemistry of aspen lignin. Pearl Irwin A., Beyer Donald L.), Tappi, 1957, **40**, № 1, 45—54 (англ.)

Отработанные сульфитные щелока (СЩ) после варки осины упарены до конц-ии ~ 44% твердых в-в, смешаны с инфузорной землей и изопропанолом (I), смесь помещена в колонку и элюирована последовательно водн. I конц-ий от 75 до 10%, водой и 2%-ным р-ром NaOH; получено 19 фракций, в которых определено содержание OCH_3, S и сахаров и проведено щел. окисление нитробензолом. В фракциях, свободных от углеводов, содержание OCH_3 достигает 10,3% на твердые в-ва, а отношение OCH_3 к сульфонатной S 2,56. В первых фракциях хроматографией обнаружены ксилобиоза, галактоза, глюкоза, манноза, арабиноза, ксилоза и рамноза. Среднее содержание OCH_3 в лигнине осины значительно ниже принятого для теряющих листву древесных пород (~ 21%), что подтверждается также низким отношением OCH_3 к сульфонатной S. При фракционировании СЩ с помощью I наблюдается также фракционирование составных частей лигнина по содержанию сиреневого альдегида (II) и ванилина (III); молярное отношение II к III в первых фракциях составляет ~ 2,5, в последующих понижается сначала до ~ 1 и затем до 0,65 и удерживается на этой величине. Аналогичные результаты получены хроматографированием СЩ на порошке целлюлозы. Способ исключения ионов, применяемый для разделения углеводов и лигносульфонатов СЩ хвойных пород, оказался не пригодным для разделения таковых для СЩ осины. При обработке СЩ осины эфиром получено экстрактивных в-в ~ 2,5% (от веса твердых в-в СЩ), главной составной частью которых является *п*-оксибензойная к-та, найденная также в продуктах непосредственной экстракции осины нейтр. р-рителями, напр. смесью C_6H_6 и спирта. Приведен баланс OCH_3 при варке осины: в 700 *г* воздушно-сухих стружек осины содержится 34,6 *г* OCH_3, лигнина Класона (ЛК) 106 *г*; OCH_3 в ЛК 21,7 *г*; содержание OCH_3 в в-вах, экстрагируемых C_6H_6-спиртом, 1,1 *г*, в нелигнине 11,8 *г*, в 349 *г* полученной целлюлозы 2,5 *г*, в сухих в-вах СЩ 30,5 *г* и в летучих в-вах СЩ 2,9 *г*.

В. Вендельштейн

72631. Новое оборудование для замачивания древесины. Суксдорф (A new device for the soaking of wood. Sucksdorff Björn), Svensk papperstidn., 1958, **61**, № 9, 279—281 (англ.; рез. шведск., нем.)

Описан канал для непрерывного замачивания в горячей воде древесины перед ее окоркой. Через канал штабели древесины пропускают без нарушения их формы. Длительность замачивания древесины с повышением т-ры воды сильно сокращается, напр., для финской ели при т-ре 40, 60 и 80° она составляла 12, 6 и 2 часа, а при 20, 10 и 4° соответственно 2 дня, 2 недели и 2 месяца.

Ю. Чельцова

72632. Особенности варочного аппарата Камир на заводе Weyerhaeuser's Longview. Найт (Kamyr digester prominent at Weyerhaeuser's Longview mill. Knight R. Gordon), Paper Trade J., 1958, **142**, № 14, 24—26 (англ.)

С мая месяца 1957 г. на з-де фирмы Weyerhaeuser

Longview (США) работает непрерывно-действующая установка системы Камир производительностью 140 *т* сульфатной крафт-целлюлозы в сутки. Управление установкой полностью автоматизировано. Дано краткое описание и схема процесса. А. З.

72633. **Варочный аппарат непрерывного действия превысил проектную производительность. Ван-Дервир** (World's largest continuous digester exceeds rated production. Van Derveer Paul D.), Paper Trade J., 1958, **142**, № 11, 22—30 (англ.)

С августа 1957 г. на з-де Gulf States Paper Corp., в Демополисе (штат Алабама) работает непрерывно-действующая установка для непрерывной варки целлюлозы (Ц) системы Камир с производительностью, превышающей проектную (300 *т* в сутки беленой сульфатной Ц). Варочный аппарат (ВА) из углеродистой стали высотой 27 *м*, диам. ~ 3,7 *м*, вмещает 60 *т* щепы (Щ). Щ через бункер, весы ротаторного типа и питатель низкого давления поступает в два параллельно-работающих аппарата для запаривания Щ при 0,9 *атм*, каждый длиной 7,3 *м*, диам. 1,5 *м*, в которых из Щ удаляются воздух и летучие в-ва. Запаренную Щ питателем высокого давления подают (96,3 $м^3/час$) в ВА, где давл. 11,6 *атм*. В верхней части ВА Щ пропитывается при 104°. Щ движется вниз, последовательно проходя две зоны варки. В каждой зоне через Щ циркулирует в горизонтальном направлении отдельный варочный р-р: подогрев жидкости непрямой в подогревателях вне ВА. Т-ра в верхней зоне варки 150°, в нижней — 168°. Продолжительность варки 2,5 часа. Сваренную Ц выгружают выгружателем Асплунда шлюзового типа. Описаны стадии промывки Ц, сортировки, 5-ступенчатой отбелки. А. Закощиков

72634. **Аппарат Black Widow для непрерывного определения белизны целлюлозной массы при прохождении ее по трубопроводу. Обеншейн** (Black Widow continually measures brightness of pulp flowing in a pipe. Obenshain D. Noel), Paper Trade J., 1958, **142**, № 6, 38—41 (англ.)

Описан фотоэлектрич. аппарат марки Black Widow для непрерывного определения белизны проходящей по трубопроводу целлюлозы (Ц). Приведены результаты контроля хлорирования при производственной отбелке Ц с применением указанного прибора в сравнении с обычным хим. контролем. Е. Гурвич

72635. **Новый вискозиметр для определения вязкости (степени полимеризации) целлюлоз в медно-аммиачном растворе и других растворителях. Деринг** (Ein neues Viskosimeter zur Bestimmung der Viskositätszahlen (Zη) bzw. der Durchschnittspolymerisationsgrade (DP) von Zellstoffen in Cuoxam und anderen Lösungsmitteln. Doering Helmut). Das Papier, 1957, **11**, № 17—18, 409—412 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан вискозиметр (В) и методика для определения величины вязкости (или средней степени полимеризации) целлюлозы в Cu-аммиачном р-ре в отсутствие N_2. Прибор остается постоянно в однажды установленном вертикальном положении. Р-р нагнетают в В непосредственно из сосуда, в котором проводят растворение; вследствие образования висячего уровня (по принципу Уббелоде) гидростатич. давление остается постоянным. Конструкция В устраняет возможные ошибки, зависящие от капиллярности и различной величины, последующего стекания р-ра. Особенно пригоден В для серийных определений вязкости не только р-ров целлюлозы, но и других, не восприимчивых к O_2 жидкостей. Ю. Вендельштейн

72636. **О контроле концентрирования черных щелоков в выпарном аппарате. Аикава** (Aikawa Nagahiko), Симадзу хёрон, Shimadzu Rev., 1957, **14**, № 3, 282—287 (японск.; рез. англ.)

Проведено сравнение двух систем контроля процесса концентрирования черных щелоков (ЧЩ) при параллельном определении изменения конц-ии по повышению точки кипения ЧЩ. Изменение конц-ии ЧЩ, находящегося в 1-й башне, и ЧЩ, поступающих в 3-ю башню, происходит в соответствии с теоретич. расчетами. Приведены характеристики системы контроля, осуществленной в заводских условиях. Резюме автора

72637. **Метод для оценки качества целлюлозы для химической переработки. Хоос** (A method for qualifying dissolving grade pulps. Hoos B. G.), Tappi, 1956, **39**, № 4, 242—248 (англ.)

72638. **Определение вязкости целлюлозы в бумажном производстве. Сравнение растворов целлюлозы в куприэтилендиамине и в медно-аммиачном растворе. Танака** (Tanaka Ryoji), Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1958, **12**, № 3, 174—178, 183 (японск.; рез. англ.)

Измеряли вязкость сульфатной целлюлозы (Ц) в медно-аммиачных р-рах (МАР) с более высоким и более низким содержанием Cu в сравнении с р-рами Ц в куприэтилендиамине (I). Часть Ц с высокой степенью полимеризации и гемицеллюлозы не растворяется в р-рах МАР с низким содержанием Cu, в р-рах с высоким содержанием Cu остается нерастворенный остаток даже при двухступенчатом растворении. При двухступенчатой обработке р-ром I Ц удовлетворительно растворяется в течение 30 мин., при хорошей воспроизводимости относительной вязкости р-ра. Для быстрого определения вязкости Ц в бумажном произ-ве метод двухступенчатого растворения в I более пригоден, чем растворение в МАР. Резюме автора

72639. **Определение малых количеств пентахлорфенола в целлюлозе и бумаге. Людеман, Рассел, Рид** (Determination of microquantities of pentachlorophenol in pulp and paper. Luedemann G., Sobolev I., Russell R., Reed E.), Tappi, 1957, **40**, № 2, 104—106 (англ.)

Описан модифицированный микрометод для определения пентахлорфенола (I) и тетрахлорфенола (II) в целлюлозе и бумаге. Навеску образца размалывают в присутствии 1%-ного р-ра $NaHCO_3$ и экстрагируют водой при pH 9 при кипячении. После подкисления до pH 1—3 из жидкости отгоняют часть и экстрагируют свежеперегнанным $CHCl_3$. В части экстракта определяют I р-цией с р-ром хлорида метиленового голубого в присутствии $NaHCO_3$. Образующийся синий комплекс подчиняется закону Бера при конц-ии I 0—20 γ в 5 *мл* $CHCl_3$. Точность определения ± 4%, порог чувствительности — при конц-ии I > 10‰. При более низких конц-иях хроматографируют на бумаге смесью р-рителей (NH_4OH — изоамиловый спирт — вода). Проявление р-ром β-метилумбелиферона в CH_3OH или спирте, разбавл. водой (pH 8—9). В УФ-свете I проявляется темным пятном на синем фоне. Хроматографич. постоянная I 0,70 ± 0,06 при 25°. Чувствительность ~ 3 γ. Ю. Вендельштейн

72640. **Анализ щелока для варки крафт-целлюлозы. Часть I. Глицерин и станнаты натрия как антиоксиданты для сульфита. Оно, Исоно** (Ono Kazuki, Isono Zensiro), Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1958, **12**, № 3, 184—187, 207 (японск.; рез. англ.)

Исследовано применение глицерина, рекомендуемого стандартом Tappi T 624 *m* — 44 в качестве антиоксиданта сульфита (I), и действие станната Na. Показано, что сульфит может быть определен без глицерина, если его конц-ия в исходной жидкости ⩽ 4 *г/л*; при более высоком содержании сульфита можно вести

анализ без глицерина, употребляя 25 *мл* анализируемой жидкости вместо 100 *мл*, при содержании I $\leqslant$ 6 *г/л*. При больших конц-иях I в жидкости применяют как антиоксидант станнат Na в конц-ии 0,001 *М*. Из резюме авторов

72641. **Атомная энергия. Основные сведения, с учетом возможностей ее применения в целлюлозно-бумажной промышленности.** Симмонс (Atomenorgi. En orientering med särskild hänsyn till pappers- och cellullosaindustrin. Simmons Torsten), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 15, 537—548 (шведск.; рез. англ., нем.)

Обзор. Библ. 10 назв. М. Н.

72642. **Новый завод крафт-целлюлозы, небеленой бумаги и коробочного картона на юге США.** Паркер (Dierks' new $ 12 million kraft mill. Parker Melvin O.), Paper Mill News, 1958, 81, № 10, 9—10, 12—14, 16, 18—23 (англ.)

Зимой 1957/58 г. в штате Арканзас (США) вступил в действие з-д производительностью 150 *т* бумажных изделий в день при 160 рабочих. Внутренний транспорт для сухих материалов оборудован конвейерами и пневматикой. Расход жидких материалов учитывается ротаметрами, сухих — автоматич. электронными весами. Управление моторами в основном и вспомогательном произ-вах сосредоточено в контрольных центрах. Управление машинами и конвейерами — кнопочное. Для борьбы с шумом на бумагоделательной машине все выходные устройства вакуумных фильтров заканчиваются в общей траншее. Варочные и газовые циклы, консистенция массы на насосных линиях и вакуум-фильтрах, влажность бумаги на машине, работа выпарной и регенерационной установок регулируются автоматически. А. Бабков

72643. **Автоматический контроль варки для улучшения однородности целлюлозы.** Тернер (Automatic digester control for uniform pulp quality. Turner John S.), Indian Pulp and Paper, 1958, 12, № 8, 386—388 (англ.)

Приведены заметки о новом в бумажной пром-сти США. Подчеркнуты преимущества, связанные с введением автоматич. контроля на заводе при установлении контролирующей и регулирующей системы Foxboro. Описан заимствованный из Германии 2-ступенчатый процесс щел. варки, понижающий на 25—30% расход щелочи на варку. Первую ступень варки проводят с 2%-ным р-ром щелочи для растворения пентозанов, после удаления которых варку продолжают с новой порцией щелока (2,2%-ного). Способ облегчает последующую промывку целлюлозы. По русскому опыту для сеток на сосунах применена проволока с низким коэф. трения, что обеспечило понижение влаги в бумаге до 91% и ниже. Сообщено о применении телевизионного наблюдения за работой лесного отдела одной из ф-к в Британской Колумбии.

А. Закощиков

72644. **Искривление поверхности массного потока, проходящего поверх регистровых валиков.** Бергстрём, Стенберг (Stock surface curvature above table rolls. Bergström J., Steenberg B.), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 7, 264—268 (англ.; рез. шведск., нем.)

Описан оптич. метод определения формы поверхности массного потока в момент прохождения его над регистровым валиком. Установлено, что по форме поверхности можно вычислить скорость обезвоживания массного потока в различных местах вдоль сетки. М. Белецкая

72645. **Сбор и сортировка макулатуры. II.** Стовров (Gathering and sorting of waste paper. II. Stovroff H.), Tappi Monogr. Ser., 1956, № 16, 11—28 (англ.)

Дано экономич. обоснование применения макулатуры (М) в бумажной и картонной пром-сти. Приведены данные о потреблении бумаги и картона в США за период 1940—1950 гг. и о кол-ве М, возвращенной в произ-во бумаги; указаны источники получения М, способы ее сортирования и стандарты на М, действующие в США и Канаде. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 24953. С. Иванов

72646. **Фабричные испытания макулатуры.** Уилкинс, Обер, Альтьери, Уэнделл (Mill testing of waste paper. Wilkins M. R., Ober M. H., Altieri A. M., Wendell J. W., Jr), Tappi Monogr. Ser., 1956, № 16, 29—39 (англ.)

Описаны три группы испытаний макулатуры, принятых в США и Канаде: испытания, связанные с сортированием макулатуры — 16 анализов (композиция бумаги, покровные и клеящие в-ва, присутствующие в бумаге и др.); лабор. испытания физ.-мех. свойств бумаги (13 анализов); анализ пятен и загрязнений на макулатуре и идентификация загрязняющих в-в (13 анализов). С. Иванов

72647. **Практика сортировки макулатуры.** Клаус, Нелсон (Sorting practices in waste paper use. Clouse J. L., Nelson H. E.), Tappi Monogr. Ser., 1956, № 16, 40—44 (англ.)

Даны обоснования для сортирования макулатуры по чистоте, белизне, механич. прочности, загрязнению и другим признакам. Приведены потери при сортировании. Рассмотрены различные методы, принципиальные схемы сортирования макулатуры. С. Иванов

72648. **Теория облагораживания макулатуры.** Форсайт, Брагдон (Theory of deinking. Forsythe J. J., Bragdon C. R.), Tappi Monogr. Ser., 1956, № 16, 45—57 (англ.)

После историч. обзора процесса облагораживания макулатуры приведены сведения о составе неволокнистых компонентов макулатуры (наполнители, смолы и воски, глинозем, крахмал, клей, покровные материалы, типографская краска, пластич. покрытия, связывающие материалы). Рассмотрено действие щелочей на волокнистые компоненты. С. Иванов

72649. **Варка и дефибрирование макулатуры.** Альтьери, Уенделл (Cooking and defibering operations. Altieri A. M., Wendell J. W., Jr), Tappi Monogr. Ser., 1956, № 16, 58—119 (англ.)

Рассмотрены следующие вопросы: выбор макулатуры в соответствии с требованиями качества бумажной массы; режимы варки макулатуры и расход хим. в-в; контроль процесса варки; отбор проб, приготовление отливок, лабор. варки, меры исправления неудачных варок, типы загрязнений в облагороженной массе; варочное оборудование: направления в области механизации процесса и непрерывной варки, гидроразбиватели, циркуляционный варочный аппарат, периодич. варка; оборудование для дефибрирования массы; массные бассейны и пр. С. Иванов

72650. **Устранение нежелательных примесей из сваренной и облагороженной массы.** Брадбери, Хайнс, Шенк, Моррисон (The elimination of undesirable material from cooked deinked stock. Bradbury R. C., Hynes R. W., Schenk H. F., Morrison H. A.), Tappi Monogr. Ser., 1956, № 16, 120—136 (англ.)

Приведены сведения об облагораживании массы (М) из макулатуры различных типов — журнальной, книжной, конторских книг, высокосортных влагопрочных бумаг и пр.; применении сортировок, применении центробежных сепараторов с перепадом давления для удаления грязи из облагороженной макулатурной М, промывке небеленой облагороженной макулатурной М в промывном аппарате «Side Hill» и очистке массы флотацией. С. Иванов

72651. **Утилизация тепла при сушке целлюлозы и бумаги.** Аренд (Heat recovery in pulp and paper drying. Arend A. G.), Paper Making, 1958, **77**, № 1, 51—52 (англ.)

Более полная утилизация тепла, теряемого при сушке целлюлозы и бумаги, может быть достигнута путем использования его для подогрева воздуха, поступающего в сушильную установку. А. З.

72652. **Высушивание бумаг, имеющих покрытия из каолина.** Асделл (The drying of paper coating clays. Asdell Bernard K.), Tappi, 1955, **38**, № 8, 476—481 (англ.)

72653. **О структуре бумажной и целлофановой фольги.** Чентола (Papier- und Zellglas — Folien — Struktur. Céntola Germano), Das Papier, 1955, **9**, № 23—24, 588—593 (нем.; рез. англ., франц.)

72654. **Потребление воды в целлюлозной и бумажной промышленности.** Масси (Water requirements of the pulp and paper industry. Mussey Orville D.), Geol. Survey Water-Supply Paper, 1955, № 1330-A, 71 (англ.)

72655. **Крафт-бумага и оберточные бумаги из древесины** *Cryptomeria japonica* Don. **Бхат, Гупта, Капур** (Kraft and wrapping papers from *Cryptomeria japonica* Don. Bhat R. V., Gupta P. R., Kapur R. L.), Indian Pulp and Paper, 1958, **12**, № 9, 422—428 (англ.)

Исследование древесины быстрорастущей вечнозеленой хвойной породы *Cryptomeria japonica* Don, имеющей белого цвета заболонь и красновато-коричневого цвета сердцевину, показало, что средняя длина волокна равна 2,18 *мм* (миним. 0,72; максим. 4,17 *мм*) и средний диам. волокна 0,038 *мм* (миним. 0,018; максим. 0,068 *мм*). Древесина пригодна для получения целлюлозы по сульфатному способу с выходом 56%. Целлюлоза может быть использована для изготовления крафт-бумаг и оберточных бумаг высокой прочности. А. Закощиков

72656. **Применение стеклянного волокна в бумажном производстве.** Шульмейер (Le fibre di vetro nell' industria della carta. Schulmeyer S. W.), Cellul. e carta, 1957, **8**, № 3, 11—15 (итал.)

«Микроволокна» изготовляют из боросиликатного стекла марки 475. Они сохраняют прочность приблизительно до 380° и быстро теряют ее после 530°. Проклейка (1—2%) может увеличивать прочность стеклянных бумаг в 10 раз. Плотность стеклянных бумаг 0,25—0,30 *г/см*^{2}. Они обладают хорошей фильтрующей способностью для дымов, не набухают в жидкостях, их можно стерилизовать. Бумаги из смесей стеклянного и целлюлозного волокна обладают повышенным сопротивлением на разрыв. Применение стеклянных бумаг: для электрич. изоляции; изготовления фильтров, бумаги, не меняющей размера при повышении т-ры и влажности; основы для изготовления слоистых пластиков; бумаги для документов; отделки, выдерживающей повышенную т-ру. М. Нагорский

72657. **Окраска бумаги.** Жио (Het kleuren van papier. Giot F.), Papierwereld, 1957, **12**, № 2, 31—35 (гол.)

Приведены сведения о поведении различных волокон при окраске бумаги и краткая характеристика различных окрашивающих бумагу материалов. М. Нагорский

72658. **Сравнительная оценка влияния конструкции гофрирующих устройств (на свойства гофрированного картона).** Мак-Ки, Олтман (Comparative evaluation of panel or body creasing wheel contours. McKee R. C., Altmann F. J.), Tappi, 1956, **39**, № 7, 503—514 (англ.)

Приведены результаты и методы сравнительного исследования влияния конструктивных особенностей гофрирующих устройств (5 типов) на гофрируемость и характеристику сжимаемости картона при изменениях относительной влажности воздуха и скорости гофрирования. Установлено, что форма бороздки и ширина гофрирующего зазора в механизме для гофрирования не оказывают заметного влияния на характеристику сжимаемости картона. При увеличении рельефа бороздки гофрирующего устройства для сохранения нормального качества гофрирования необходимо повышение относительной влажности воздуха. Качество и прочность гофрирования регулируются содержанием влаги (относительной влажностью воздуха) с непременным учетом веса 1 *м*^{2} картона и ее характеристики, конструктивных особенностей и скорости работы гофрирующего механизма. М. Белецкая

72659. **Оценка стандартной картонной машины SFMC Таппи.** Лейси (An evaluation of the Tappi standard SFMC board machine. Lacey R. G.), Tappi, 1957, **40**, № 3, 140—141 (англ.)

Стандартная картонная машина марки Т-1001 sm-51 является хорошим аппаратом для оценки массы для изоляционных картонов. Данные испытания картонов, полученных на этом аппарате, являются показательными и сопоставимы с производственными результатами. Дано описание картонной машины, процесса получения образцов картона и приведены данные испытания картонов. С. Иванов

72660. **Измерение белизны и его значение в производстве целлюлозы и бумаги.** Дерт (Brightness measurement and its significance in the pulp and paper industry. Dearth Leonard R.), Tappi, 1957, **40**, № 2, A174—A176 (англ.)

Автор описывает системы измерительных приборов для определения степени белизны целлюлозы, бумаги, наполнителей и т. п., способы калибрирования приборов, существующие стандарты и подчеркивает большое значение точных измерений в современной пром-сти целлюлозы и бумаги. Ю. Вендельштейн

72661. **Проницаемость бумаги для жидкостей.** Толленар (Penetration von Flüssigkeiten in Papier. Tollenaar A.), Textil. Rundschau, 1957, **12**, № 2, 81—84 (нем.)

Описаны существующие способы и приборы для определения проницаемости бумаги для жидкостей, не вызывающих набухания волокон (парафиновое масло и другие масла), а также для водн. р-ров. Ю. Ч.

72662. **О сопротивлении удару однородных бумаг с малым весом 1 *м*^{2}. Часть 1.** Иноуэ (Inoue Sadao), Сипа гикёси, J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1958, **12**, № 2, 104—110 (японск.; рез. англ.)

Для определения соотношения между деформирующим усилием и прочностью однородных бумаг с малым весом 1 *м*^{2}, подвергающихся удару на автоматич. упаковочной машине, был сконструирован спец. прибор для испытания, на котором были испытаны три типа однородных бумаг с малым весом, имеющих различные степени размола. Для сравнения были испытаны также калька и целлофан. Испытуемые образцы бумаги U-образной формы подвергали 12 типам ударов, сходных с получаемыми в указанной упаковочной машине. В течение испытания ролл, подвешенный горизонтально, ударял по испытуемому образцу. Повторными испытаниями находили расстояние ролла от образца, при котором при ударе происходил разрыв бумаги. Результаты показали, что чем дальше центр тяжести падающего ролла от центра испытуемого образца и чем больше угол центральной линии ролла по отношению к образцу бумаги, тем менее величина удара, достаточная для разрыва. Данным методом может быть грубо определена прочность бумаги,

зависящая от ее устойчивости деформирующему усилию.

Из резюме автора

72663. Пределы ошибок при определении разрывной длины картона. Гейслер, Швейер (Fehlergrenzen bei Reißlängenprüfungen mit Vollpappen. Geissler Kurt, Schweier Herbert), Das Papier, 1957, 11, № 21—22, 496—498 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведенное испытание растяжения при разрыве (РР) и разрывной длины (РД) многочисленных образцов картона весом от 600 *г* до 1000 *г/м²* на четырех различных приборах показало отклонения при определении РР 24,3—35,2% и РД 3,54—10,5% для необработанного картона и соответственно 7,1—45,6% и 3,65—5,78% для двусторонне кашированного картона. Статистич. обработка исследований указанных картонов на сопротивление продавливанию на одном и нескольких приборах показала воспроизводимость 8% для одного прибора и ~ 15% для четырех различных приборов. Несколько более благоприятные результаты можно получить при тщательном калибрировании измерительных приборов.

Ю. Вендельштейн

72664. Лабораторные опыты по определению времени высушивания типографской краски и бумаги. Бекман (Laboratory ink drying time tests with letterpress inks and papers. Beckman Norman J.), Tappi, 1955, 38, № 7, A156—A162 (англ.)

72665. Измерение жесткости бумаги. Ройен (De meting van de stijfheid van papier. Royen A. H. H. van), Papierwereld, 1957, **12**, № 5, 107—112 (гол.; рез. англ.)

Сопоставлены результаты, полученные при измерении жесткости бумаг приборами трех систем: (А) Бек, (Б) Шарман и (В) NBS. Значения, полученные с А и Б, хорошо согласуются. Б и В дают идентичные значения жесткости в *г/см*. Значения жесткости, вычисленные по модулю упругости, совпадают с экспериментальными. Показания вышеназванных приборов признаны приемлемыми для оценки жесткости бумаг.

Из резюме автора

72666. Способ определения прочности склеивания в скленной бумаге. Лангер (Ein Meßverfahren zur Bestimmung der Klebkraft von Klebepapieren. Langer), Papier und Druck, 1956, **5**, № 7, Buchbinderei und Papierverarb., 108—111 (нем.)

Описаны способ и аппарат для определения прочности склеивания бумаги и приведены результаты исследований по выяснению зависимости прочности склеивания от различных условий (влажности, давления при прессовании, времени набухания и др.).

А. Колосова

72667 П. Способ получения сырой кислоты для варки сульфитной целлюлозы. Хэглунд (Förfaringssätt för framställning av för sulfitcellulosakokning avsedd råsyra. Haglund G.) [AB Hedemora Verkstäder]. Шведск. пат. 154231, 24.04.56

Содержащие SO_2 газы пропускают в башне (Б) или другом соответствующем аппарате, загруженном известняком, в противотоке с водой. Содержащие SO_2 газы до их ввода в Б в особом поглотительном устройстве, имеющем пространство для газа и жидкости, приводят в тесное соприкосновение с р-ром к-ты, выходящей из Б; в этом втором устройстве вращается вал с дисками, нижняя часть которых погружена в жидкость, а верхняя находится в газовом пространстве, куда подается ток газов SO_2. При вращении вала поверхности дисков то смачиваются р-ром к-ты, то проходят через газовую фазу, где р-р поглощает SO_2. Скорость вращения дисков регулируют в соответствии с нужной производительностью. Приложена схема.

М. Нагорский

72668 П. Способ введения отработанных сульфитных щелоков в процесс регенерации щелочи при производстве целлюлозы. Манбру (Method of introducing sulfite waste liquor into the alkali recovery process in the manufacture of alkaline cellulose. Mannbro Nils Viktor). Пат. США 2734037, 7.02.56

Для получения каустифицированного, содержащего сульфид щелока для щел. варки целлюлозы содовый плав (СП), получаемый при регенерации отработанных черных щелоков (ЧЩ) сульфатного произ-ва, растворяют в отработанном сульфитном щелоке (СЩ), каустифицируют полученный р-р $Ca(OH)_2$ и отделяют каустифицированный щелок (КЩ) от известкового шлама (Ш), образующегося при каустификации. Отделенный Ш обрабатывают некоторым кол-вом некаустифицированного р-ра СП в СЩ, промывают Ш свежим СЩ и растворяют новое кол-во СП в СЩ, использованном для промывки Ш. Содержащийся в СЩ Са осаждают смешением с Ш, который был обработан р-ром СП в СЩ и содержит часть этого р-ра, и отстаивают одновременно Ш и осадок Са-солей. Для эффективного промывания Ш применяют большее кол-во СЩ, чем это нужно для растворения СП, а избыток получаемого слабого р-ра добавляют к ЧЩ, выпаривают и сжигают вместе с последним. Ш получают периодически в каустификаторе, жидкость декантируют, а Ш суспендируют в меньшем кол-ве р-ра СП в СЩ и вводят в СЩ, получаемые при промывке Ш в последующей стадии. Пример. Часть свежего СЩ применяют для промывки Ш на фильтре (Ф); на этой стадии Са, содержащийся в СЩ, осаждается в виде $CaCO_3$ и удаляется из системы вместе с Ш, после чего СЩ вводят в смеситель, в котором смешивают с Ш, предварительно обработанным СЩ, полученным растворением СП в СЩ (см. ниже). Смесь Ш и СЩ вводят в первый отстойник (O1), откуда СЩ спускают в бак для растворения, в котором СП растворяют в СЩ; полученный р-р перекачивают во второй отстойник (O2), где отделяют от осадка, образовавшегося при растворении, и применяют р-р для обработки Ш во втором смесителе (С2), после чего СЩ и Ш разделяют в третьем отстойнике (O3), из которого СЩ переводят в каустификатор (К), в который вносят $Ca(OH)_2$; образовавшийся Ш отделяют от жидкости в четвертом отстойнике (O4), из которого жидкость передавливают в варочные котлы. Ш, отделенный от жидкости в O4, добавляют к некаустифицированному СЩ в С2 и отделяют от жидкости в O3, откуда Ш переносят в С2, в который вводят СЩ после Ф. Шлам отделяют от СЩ в O1 и смешивают с Ш из O2 и частью свежего СЩ в третьем смесителе (С3), смесь фильтруют в Ф и промывают другой частью свежего СЩ. Ш, образующийся в каустификаторе, содержит 70—95% $CaCO_3$, лигносульфонат Са и $Ca(OH)_2$, и прореагировавший с Na_2CO_3 СЩ. Обработка в С2 и O... р-ром СП в СЩ приводит к образованию избытка Na_2CO_3, реагирующего с лигносульфонатом Са и $Ca(OH)_2$ с образованием растворимого лигносульфоната Na, $CaCO_3$ и NaOH. После указанной обработки Ш содержит только $CaCO_3$ и легко фильтруется. Упомянутый СП имеет примерно состав плава, получаемого сжиганием черных щелоков в произ-ве сульфатной целлюлозы, и содержит 50—80% Na_2CO_3, 15—20% Na_2S, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$ и т. п. Описанный процесс осуществляют непрерывно. Способ устраняет затруднения, обычно возникающие при отделении и промывке образующегося Ш. Приложена схема.

Ю. Вендельштейн

72669 П. Усовершенствование метода обработки отработанных сульфитных щелоков. Олдред, Бойс, Уотсон, Фьюстер, Тернер (Improvements in

and relating to the treatment of waste sulphite pulp liquors. A l d r e d F r e d C r o w t h e r, B o y e s- W a t s o n J o h n C h r i s t o p h e r P e r c y, F e w- s t e r P e t e r R o b s o n, T u r n e r G e o f f r e y B u r d e t t) [Courtaulds Ltd]. Англ. пат. 750347, 13.06.56

При регенерации отработанных сульфитных щелоков (СЩ) с натриевым основанием (по пат. 376654) в результате побочных р-ций между SO_2 и H_2S образуется тиосульфат, вызывающий при последующей варке каталитич. превращение SO_2 в SO_3. Предложен процесс для приготовления свежих варочных р-ров из регенерированных щелоков, по которому плав растворяют в воде и р-р при 70—100° обрабатывают газообразным SO_2 в противотоке. П р и м е р. ОЩ упаривают и сжигают, плав, состоящий из 2 ч. Na_2S и 1 ч. Na_2CO_3, растворяют в воде до содержания в 1 *л* 24 *г* Na_2S и 12 *г* Na_2CO_3. Р-р нагревают до 100° и подают сверху в башню (Б) со скоростью 25 *мл* в 1 мин. на каждые 5 *см*² сечения Б. Навстречу жидкости подают предварительно нагретую до 100° смесь 20% SO_2 и 80% N_2 со скоростью 1,5—2 *л* в 1 мин. на 6,5 *см*² сечения Б. H_2S удаляется из верхней части Б. Полученный р-р, содержащий общей SO_2 5,07%, свободн. SO_2 1,35% и тиосульфата Na 0,13%, пригоден для проведения варок и дает целлюлозу хорошего качества.

А. Закощиков

72670 П. Способ выделения гипса и других труднорастворимых веществ из сульфитного отработанного щелока. С е д е р к в и с т, Л у н д е н (Sätt att ur sulfitavlut avskilja gips och/eller andra svårlösliga ämnen C e d e r q u i s t K. N., L u n d é n B.) [Stora Kopparbergs Bergslags AB]. Швед. пат. 158362, 26.03.57

Отработанный щелок (ОЩ), пересыщенный труднорастворимыми в-вами, пропускают (непрерывно или периодически) через сосуд, наполненный грубоизмельченным материалом (щебнем), с такой скоростью, что труднорастворимые в-ва осаждаются на поверхностях указанного материала. Пересыщение может быть достигнуто одновременно с введением жидкости в сосуд. Для осаждения Ca-соли в содержаший Ca натриевый сульфитный ОЩ добавляют Na_2SO_4 и р-р нагревают до 150° или выше. П р и м е р. В натриевый сульфитный отработанный щелок, содержащий 0,35 *г/л* CaO, вносят 8 *г/л* безводн. Na_2SO_4. Р-р перекачивают в горизонтальный цилиндр с диам. 800 *мм* и длиной 5000 *мм*, работающий под давл. 20 *ати* и наполненный на 75% щебнем размером от 10 до 30 *мм*. Поплавковый вентиль на выходе из цилиндра поддерживает уровень жидкости в цилиндре на высоте щебня. Одновременно с закачиванием жидкости в цилиндр вводят пар высокого давления, нагревая до 205° в течение 2—3 мин. Выходящая из цилиндра жидкость содержит 0,005—0,010 *г/л* CaO. Остальное кол-во (97—98% от присутствующего первоначально) CaO выпадает в виде $CaSO_4$. После 16 час. работы цилиндр выключают, освобождают от ОЩ и приводят во вращение на 20 мин., смывая осадки водой.

М. Нагорский

72671 П. Способ регенерации основных ионов из отработанных сульфитных щелоков и получения сульфитного варочного щелока. К а с п е р, К а ц (Method for recovering base ions from waste sulfite liquor and producing sulfite cooking liquor. K a s p e r A n d r e w A., K a t z W i l l i a m E.) [Ionics Inc.]. Пат. США 2778714, 22.01.57

Для регенерации ценных компонентов отработанные сульфитные щелока (ОЩ), содержащие Na и S, выпаривают и сжигают, выщелачивают плав, каустифицируют р-р и удаляют суспензию нерастворимых в-в — зеленого щелока (ЗЩ). Через колонку (К-I) с синтетич. слабокислой органич. смолой (содержащей COOH-группы, напр. амберлит IRC-50), помещенной на проницаемом основании, пропускают вертикально вверх воду для заполнения пустот и сообщения смоле взвешенного состояния; затем пропускают ЗЩ; при этом часть способного к замещению H заменяется Na; вытекающую жидкость пропускают вертикально вверх через колонку (К-II) с сильнокислой синтетич. смолой (содержащей HSO_3-группы, напр. дауэкс-50), предварительно заполненную водой, поддерживая в К-I и К-II скорость тока, обеспечивающую взвешенное состояние смолы и облегчающую отделение газов. Промывают колонки и пропускают водн. р-р H_2SO_3 последовательно через К-I и К-II, получая свежий сульфитный щелок (СЩ). Выделяющийся в К-I и К-II H_2S сжигают, окисляя до SO_2. Смолу промывают водой и повторяют описанный процесс. Регенерацию можно проводить непрерывно в нескольких К-I и К-II. Для более полной регенерации ионов Na колонки промывают избытком водн. H_2SO_3; получаемые СЩ, в зависимости от дальнейшего применения (для получения полухим., сульфитной или кислой сульфитной целлюлозы), обрабатывают Na_2CO_3, $NaHCO_3$, NaOH или NH_4OH до нужного pH. Длительность соприкосновения жидкости со смолой при поглощении и регенерации 5—20 мин., предпочтительно 10—12 мин. Высота колонок 37—125 *см*, предпочтительно ~ 75 *см*. При меньшей высоте ионообмен недостаточен, при большей — затрудняется ток жидкости. При содержании в ЗЩ кол-в Fe, не допустимых для СЩ предназначенных для получения беленой целлюлозы высокого качества. Fe адсорбируют в К-I. Приведены 4 варианта схемы и лабор. опыт регенерации с описанием аппаратуры. Регенерировано 73% Na, содержащегося в ЗЩ.

Ю. Вендельштейн

72672 П. Способ отделения лигносульфоновой фракции из отработанного сульфитного щелока (Fremgangsmåte til fraskilling av en lignosulfonatfraksjon fra en lignosulfonatholdig avlut) [Rayonier Inc.]. Норв. пат. 84968, 7.02.55

В дополнение к норв. пат. 84898 (РЖХим, 1958, 38363) для отделения лигносульфоновой фракции из отработанных щелоков (Щ) от кислой аммонийно-сульфитной варки используют анионообменную смолу (АОС), освобожденную от первичных и вторичных аминогрупп обработкой ее муравьиной к-той и формальдегидом. Часть лигносульфоната (I) адсорбируется на смоле, а отходящую жидкость обрабатывают катионообменной, содержащей карбоксильные группы смолой (КОС) для адсорбции аммиака. Обменную КОС регенерируют обработкой сернистой к-той для извлечения NH_3 в виде бисульфита аммония. АОС обрабатывают р-ром NaOH для растворения I, практически свободного от других органич. компонентов Щ. Щел. р-р I обрабатывают КОС с карбоксильными группами в водородной форме; при этом удаляется избыток NaOH, а загрязнения кальцием избирательно адсорбируются. Смесь Щ после выделения I и отхода адсорбции I после регенерации из него NH_3 упаривают и сжигают. Щ можно перед обработкой АОС подщелачивать для адсорбции I, после чего из отходящего Щ паром отгоняют NH_3. П р и м е р. 1: 35 *л* Щ пропускают через колонку, содержащую 19,6 *л* метилированной смолы DUOLITE A-2 (MC-A2) в основной форме, для поглощения части I. Эффлюент сохраняют для последующих операций. Смолу промывают водой и регенерируют р-ром 40 *г* NaOH и 32 *г* лигносульфон. к-ты в 1 *л*. Первую порцию стока от этой обработки отбрасывают. Вторую порцию возвращают в регенерационный р-р, третью — отбирают, как продукт и последнюю — возвращают для нового использования. Смолу промывают водой и первую промывную воду

повторно используют при промывке; следующую промывную воду, содержащую немного NaOH, присоединяют к стоку от адсорбционной ступени и подвергают отгонке паром. При этой операции улавливается 64,0 *г* NH_3. Эффлюент после первой обработки исходного Щ МС-А2 последовательно обрабатывают паром для отгонки свободного SO_2 очень пористой АОС, содержащей значительное кол-во третичных аминных групп для извлечения остатков I, который не был адсорбирован при первой обработке Щ МС-А2. Эффлюент после такой обработки, содержащий неадсорбированный лигносульфонат сахара и свободный аммиак, обрабатывают паром или КОС для регенерации NH_3. После этого Щ, освобожденный от NH_3, упаривают и сжигают. Приложены схемы последовательной обработки щелоков. М. Нагорский

72673 П. Методы и аппараты для использования тепла и регенерации SO_2 отработанного сульфитного щелока. Локман (Methods of and apparatus for extracting heat and SO_2 from sulphite waste lye containing SO_2. Lockman Carl J.) [A.-G. Rosenblads Patenter]. Канадск. пат. 515968, 23.08.55

После варки для получения сульфитной целлюлозы (Ц) готовую Ц вместе со щелоком (Щ) выгружают из котла, находящегося под давлением, в резервуар, соединенный с атмосферным воздухом. Горячий Щ, содержащий SO_2 (I), без дополнительного охлаждения отделяют от Ц и направляют в ряд вакуум-аппаратов, в которых последовательно создается все более низкое давление, при котором за счет испарения уменьшается объем Щ и освобождаются пары, содержащие **I.** Пары конденсируют охлаждающим агентом, используемым в направлении от процесса конденсации при низком давлении и т-ре к процессам при более высоких давлениях и т-ре. Неконденсирующийся I газ, получаемый на разных ступенях конденсации, выводят из системы. Оборудование включает резервуар для выгрузки массы из варочного аппарата и систему из нескольких (не менее 2) вакуум-аппаратов, из которых каждый состоит из резервуара для понижения давления и устройства, обеспечивающего возможность поддержания в каждом из вакуум-аппаратов заданного давления. М. Шпунтова

72674 П. Способ и устройство для эксплуатации и чистки теплообменников (Förfaringssätt och anordning för rengöring och drift av värmeväxlare) [P. R. Svanberg]. Шведск. пат. 153225, 24.01.56

Движение жидкости в теплообменнике осуществляют при введении пара или конденсирующихся газов. Наполнение теплообменника жидкостью может осуществляться за счет частичной конденсации пара, вводимого под давлением, который своим расширением способствует перемещению жидкости в теплообменнике. Сам теплообменник может представлять собой циркуляционную систему, в которой жидкость передвигается около места ввода пара. Система при этом должна быть хотя бы частично наполнена жидкостью. Пар во всех случаях вводят в вертикальном направлении в вертикальную трубу или вертикальную часть системы. Аппаратура состоит по меньшей мере из двух разделенных циркуляционных систем: пар вводят в одну систему, а выпаривание происходит в другой, спаренной с первой, системе, или наоборот (системы взаимозаменяемы). На время чистки часть системы с конц. выделяющей отложения жидкостью заменяют частью системы с менее конц. жидкостью. При использовании таких теплообменников в многокорпусных выпарных аппаратах пар от одного корпуса вводят в следующий корпус. Приложена схема и подробное описание установки.

М. Нагорский

72675 П. Способ управления работой плавильной печи для регенерации химических веществ. Хохмут (Method of operating a chemical recovery smelter furnace. Hochmuth Frank W.) [Combustion Engineering, Inc.]. Пат. США 2789881, 23.04.57

Для предохранения от корродирующего действия плава продуктов сжигания черных щелоков на дно плавильной печи рекомендуется регулировать т-ру дна печи таким образом, чтобы над первоначально образующимся на его поверхности тонким защитным слоем продуктов коррозии образовался слой застывшего плава, предотвращающего дальнейшую коррозию поверхности. Над слоем застывшего плава поддерживают слой жидкого плава, достаточный для предохранения от расплавления слоя твердого плава. Избыток жидкого плава, по мере его образования, непрерывно выводят через боковое отверстие печи. Охлаждение дна печи рассчитывают в соответствии с образованием указанных выше слоев. Приложены схемы печи и ее отдельных частей с подробным описанием. Ю. Вендельштейн

72676 П. Фильтр для обезвоживания и промывки волокнистой массы. Рихтер, Скреттинг (Filter för avvattning och eventuellt tvättning av fiberhaltig massa. Richter J. C. F. C., Skretting A.) [AB Kamyr]. Шведск. пат. 154234, 24.04.56

Барабанный фильтр для промывки и обезвоживания целлюлозы под давлением отличается конструкцией уплотнений. Уплотнение кожуха фильтра и снимающего вала по образующей последнего состоит из резиновой полосы, верхний край которой закреплен на кожухе, а второй образует с поверхностью снимающего вала скользящий контакт. Уплотнение по торцам кожуха и барабана состоит из резинового кольца, удерживаемого металлич. кольцом, закрепленным болтами на торцевой стенке кожуха; в углублении металлич. кольца уложен полый резиновый шланг; при накачивании воздуха шланг расширяется и прижимает резиновое кольцо к торцам кожуха и барабана. По торцам снимающего вала и барабана резиновое и металлич. кольца имеют уширения; указанное выше углубление металлич. кольца имеет двойную ширину и в нем уложен вдвое сложенный шланг. Дополнительного уплотнения кожуха и барабана достигают при помощи слоя массы целлюлозы на барабане; для этой же цели по самому краю барабана просверливают отверстия, в теле барабана делают отсасывающие каналы, а с края кожуха, обращенного к периферии барабана, снимают фаску. К. Герцфельд

72677 П. Белильная башня с приспособлением для перемешивания (Tour de blanchiment avec dispositif mélangeur) [Aktiebolaget Kamyr]. Франц. пат. 1107796, 5.01.56

Башня (Б) для отбелки целлюлозной массы (ЦМ) снабжена приспособлением для непрерывного питания ЦМ через отверстие в центре дна Б и приспособлением для непрерывной разгрузки ЦМ в верхней части Б. Отверстие для питания полностью покрыто вращающимся вокруг вертикальной оси диском, образующим с окружающей частью Б кольцевой проход для прохождения ЦМ внутрь Б в радиальном направлении. Диск снабжен с нижней стороны пальцами, косыми насадками или другими приспособлениями для перемешивания, направленными вниз и предназначенными для перемешивания ЦМ и отбеливающего агента (напр., газообразного Cl_2), вводимого в отверстие для питания или перед ним. Пальцы или косые насадки (в форме загнутых крыльев) закреплены также в дне Б и простираются в кольцевое пространство, расположенное под диском, и служат для перемещения ЦМ в горизонтальном направлении, перпендикулярном к ее направлению в Б. Внутренняя

часть диска содержит один или несколько устоев. Наружная часть диска заострена в виде конуса. Приспособления обеспечивают тщательное перемешивание ЦМ с газообразным Cl_2 и поглощение последнего ЦМ, исключающее проскок в Б, и направление движения ЦМ вдоль стенок Б. При диам. Б 3—5 *м* предпочтителен диам. диска 1—2 *м*. Скорость вращения диска 100—300 об/мин. Высота (или длина) пальцев или насадок 0,1—0,3 *м*. Объем пространства между диском и дном Б 0,25—1 $м^3$. Кол-во ЦМ, непрерывно проходящее через входное отверстие, 0,3—2 $м^3/мин$. Приложены схема Б и питающего устройства. Ю. Вендельштейн

72678 П. Способ регенерации целлюлозы из бумажной макулатуры или других неоднородных смесей, содержащих целлюлозу и другие материалы. Марпиллеро (Procedimiento de regeneración de la celulosa de los veijos papeles y otras mezclas no homogéneas conteniendo celulosa y otras substancias. Marpillero Paolo). Мекс. пат. 55580, 21.07.55

Волокнистую массу обрабатывают в присутствии щелочей хлором в кол-ве, достаточном для полной отбелки массы. Обработку продолжают в двух последовательных ступенях — в 1-й при pH < 3 и во 2-й — при pH между 6,5 и 10. М. Нагорский

72679 П. Способ покрытия бумаги термопластическим материалом с последующим охлаждением. Кри (Method for coating paper with thermoplastic material and cooling. Cree Daniel L.) [Kalamazoo Vegetable Parchment. Co.] Пат. США 2732319, 24.01.56

Бумажное полотно (БП) покрывают по меньшей мере с одной его стороны материалом, размягчаемым при нагревании при т-ре > 82°, напр., при 82—120°, в частности при 107—120°, и способным затвердевать при введении движущегося в вертикальной плоскости БП в охлаждающую водяную ванну с т-рой 0—6°; вблизи места вхождения БП в ванну его подвергают с одной или с двух сторон ударам водяного каскада с т-рой, близкой к т-ре охлаждающей воды в ванне; образующаяся на поверхности БП пленка воды сохраняется до погружения его в ванну. Скорость каскада воды меньше скорости движения БП, но не меньше $^1/_3$ последней. Патентуется аппарат для осуществления процесса. Способ позволяет получать значительно более высокий блеск БП, увеличивать скорость движения БП и сводит к минимуму образование дефектов в покрытии. БП пропускают через вальцы, один из которых, частично погруженный в расплавленный термопластич. материал, наносит последний на движущееся БП (последнее можно покрывать также с обеих сторон), а другой отпрессовывает. БП направляют роликами вертикально вниз в бак с охлаждающей водой, из которого последнюю непрерывно перекачивают насосом в находящиеся по обе стороны вертикально движущегося БП баки с форсунками для обрызгивания БП с обеих сторон каскадом воды. С помощью направляющих роликов БП в ванне придают горизонтальное движение, выводят из ванны вертикально вверх, снимая ножами избыток воды и высушивают. Приложены схема аппарата с 3 вариантами отдельных узлов. Скорость БП не должна превышать ~ 91 *м/мин*, скорость каскада воды желательна ~ 30 *м/мин*. Ю. Вендельштейн

72680 П. Процесс склеивания листов бумаги или картона, пропитанного или покрытого макрокристаллическим парафином (Process for uniting sheets of paper or cardboard impregnated or coated with macrocrystalline paraffin wax) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maat-Schappij]. Англ. пат. 739677, 02.11.55

Между листами бумаги или картона, пропитанными макрокристаллич. парафином (I), наносят слой микрокристаллич. I и прессуют в горячем состоянии. М. Старосельская

72681 П. Копировальная бумага для гектографирования (Karbonpapir eller hektokarbonpapir) [A/S for Kontor Kemi]. Датск. пат. 80959, 7.05.56

При изготовлении копировальной бумаги для гектографирования в бумагу-основу вводят металл в мелкораздробленном состоянии. Бумагу употребляют для получения матричных отпечатков, с которых можно размножать копии. М. Нагорский

72682 П. Производство копировальной бумаги. Хироми Кэйтаро. Японск. пат. 9405, 24.12.55

При изготовлении копировальной бумаги плавят восковую типографскую краску, смешивают с водой и клеящим в-вом, полученную пастообразную массу наносят на бумагу и воду испаряют. Пример (в вес. ч.): карнаубский воск 10, церезин 20, петролатум 20, касторовое масло 10, берлинская лазурь 20. Массу плавят, смешивают с 40 ч. 25%-ного р-ра желатины в воде, наносят на бумагу и сушат. А. Фрадкин

72683 П. Бумага с бактерицидными свойствами, способ ее изготовления (Papper med baktericida egenskaper jämte sätt och medel för dess framställning) [A. Gross]. Шведск. пат. 156918, 13.11.56

Бумагу пропитывают кислой суспензией (С), содержащей четвертичное аммониевое соединение 5 *г*, хлороксифенол 4 *г*, фениловый эфир гликолевой к-ты 4 *г*, триэтаноламин или другой амин 3 *г*, органич. или неорганич. к-ту,— до получения кислой р-ции, этилцеллюлозу 6 *г* и минер. наполнитель $BaSO_4$, $CaSO_4$, или тальк 14 *г*. После пропитки бумагу сушат. Пропитку производят валиком или вальцами, покрытыми пористым материалом (пористой резиной), на которые наносят пропитывающую С. Перед нанесением С разбавляют водой до содержания 0,01% сухого в-ва. Для снятия с человеческой кожи загрязнений, содержащих микроорганизмы, ее протирают сухой бактерицидной бумагой. М. Нагорский

72684 П. Композиция для проклейки бумаги. Судзуки Масайоси. Японск. пат. 8504, 24.11.55

Из углеводородов парафинового или нафтенового ряда получают их сульфонилхлоридные производные; в присутствии ацетата, карбоната или бикарбоната щел. металла прибавляют гликоли и получают сульфокислый эфир; после добавления окиси этилена получают эмульгатор, содержащий производные полиэтиленгликоля. При смешении эмульгатора с водой и жирными маслами образуется стойкая эмульсия. Пример. 10 ч. сульфокислого эфира полиэтиленгликоля, полученного из парафина, и 40 ч. парафина нагревают и размешивают, добавляют 100 ч. горячей воды и получают эмульсию, которую смешивают с отдельно приготовленным смоляным мылом, содержащим 66,7% твердых элементов, и получают композицию для проклейки бумаги. А. Фрадкин

72685 П. Бумага и подобные ей материалы с покрытием, становящимся клейким при смачивании. Тулмин (Paper and paper-like materials having a remoistenable adhesive coating. Toulmin Harry A., Jr) [The Commonwealth Engng Co. of Ohio]. Пат. США 2768096, 23.10.56

Бумажный листовой материал, не клейкий в обычных условиях, но приобретающий клейкие свойства после смачивания, напр., обои, афиши, полоски для склеивания, конверты и т. п., получают покрытием их поверхности декстраном (Д), трудно растворимым в воде или не растворимым, но набухающим в ней. Примеры: 30 ч. полученного с применением культуры *Leuconostoc mesenteroides* B-512 (L. m.) смешивают при 20° с 70 ч. воды; мягкую пасту наносят на обои и высушивают. Получают обои с неклейкой по-

верхностью, которая после смачивания легко скользит по поверхности стены (при подгонке рисунка), а после высушивания плотно пристает к стене, без образования пузырей. Аналогично смазывают поверхность обоев смесью 25 ч. Д, полученного с *L. m.* В-523 в 100 ч. воды при 60°; образуется вязкая масса, которую наносят на обои кистью и высушивают. Покрытие из Д не имеет вкуса, запаха, не токсично. В качестве пластификаторов к Д можно добавлять мочевину, тиомочевину, $NaNO_3$, $NaCNS$, KNO_3, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, глицерин, диэтиленгликоль, этиленгликоль, Na-лактат, Na-ацетат, NaCl, NaH_2PO_4, NH_4Cl и сахара. Для повышения вязкости прибавляют буру или Na-алюминат. Можно добавлять смачивающие в-ва, р-рители, наполнители, пигменты, масла, жиры и воски, всего в кол-ве $\leqslant$ 5% от общего кол-ва твердых в-в. Ю. Вендельштейн

72686 П. Усовершенствованный способ изготовления непроницаемого картона и получаемые изделия (Procédé perfectionné de fabrication de cartons imperméables, et articles obtenus par ce procédé) [Satona Ltd. Thomas Norman Gaunt]. Франц. пат. 1131472, 21.02.57

Упаковочные сосуды, не проницаемые для жидкостей (прежде всего воды), изготовляют из бумаги, картона, волокон и т. п. материала. Листовые материалы покрывают р-ром синтетич. смолы (СС) для образования поверхностного слоя смолы; вторым слоем покрывают только дно изделия или всю внутреннюю или всю наружную часть; или же первым слоем покрывают обе стороны листа картона, вторым — всю внутреннюю или всю наружную поверхность изделия. Для обоих слоев можно применять одинаковые или разные, не совместимые друг с другом СС. Р-р, применяемый для второго слоя, должен растворять или вызывать набухание первого слоя. П р и м е р. Листы гильзовой бумаги из сульфитной целлюлозы покрывают тонкой пленкой р-ра ацетата поливинилхлорида и диэтилгексилфталата в ацетоне и сушат горячим воздухом. Изделия из бумаги пульверизируют указанным р-ром смолы и пластификатора и сушат горячим воздухом. Изделия непроницаемы и пригодны для упаковки пищевых продуктов и фармацевтич. препаратов. В один из слоев или в оба слоя можно добавлять пигменты. Ю. Вендельштейн

72687 П. Метод и материал для обработки целлюлозы и получаемый продукт. Э р и к с (Method and material for treating cellulose and product thereof. E r i c k s W a l t e r P.) [The Upson Co.]. Канадск. пат. 517954, 25.10.55

Метод стабилизации волокнистых картонов (К), состоящих главным образом из свойлоченных волокон целлюлозной массы, против расширения и усадки под влиянием изменений атмосферной влажности. Метод включает импрегнирование К р-ром в летучем гидрофильном р-рителе (ЛГР) смеси термоотверждаемой смолы (ТС) и по меньшей мере одного многоатомного спирта (I), проникающего в промежутки между волокнами и в полости волокон, с последующей сушкой импрегнированного К для отверждения указанной смолы. Указанные смолы и I растворимы в ЛГР, I имеет т. кип. $\sim$ 150°, р-р имеет конц-ию указанной смеси между $\sim$ 5 и 60% и ТС между $\sim$ 5—50% указанной смеси. Продукт — волокнистый К, после пропитывания и сушки содержит указанные пропитывающие в-ва в кол-ве 1—50% к весу К. Ю. Чельцова

72688 П. Способ получения изделий из волокнистых масс. Э м а н (Sätt att framställa fiberprodukter áv halm eller dylikt, samt genom sättet framställd produkt. Ö m a n E.). Швед. пат. 149610, 12.04.55

В доп. к шведск. пат. 147824 (РЖХим, 1956, 56393) массу из соломы, обработанную известью или соединениями Са, смешивают с волокном растительного происхождения, напр., необработанной соломой, травой, лыком, ореховой скорлупой, которые предварительно дефибрируют до образования относительно длинных и грубых волокон. В. Пахомов

См. также: Сорбция паров воды целлолигнином 70267. Р-ции лигнина при сульфатных варках 72866. Рентгеновская характеристика целлюлозы 72796. Производные целлюлозы, св-ва, получение: ацетилцеллюлоза 72790; оксиэтилцеллюлоза 72860; нитроцеллюлоза 72860. Микроопределение метоксильных групп 70626. Исследование TiO_2 70295. Обработка котловой воды и конденсата на бумажной ф-ке 71251. Вентиляция, отопление на целлюлозно-бумажных з-дах 71319

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *К. М. Маркузе, А. И. Матецкий*

72689. Исследования триацетилированного хлопка. Х о л л (Investigaciones sobre el algodon triacetilado. H a l l A. J.), Ind. text. sud amer., 1957, **16**, № 191, 30—32 (исп.)

Методы ацетилирования хлопка. Характеристика свойств частично и полностью ацетилированного хлопка (отношение к р-рителям, механич. свойства, отношение к высоким т-рам, термопластичность и др.). И. Фодиман

72690. Смеси синтетических волокон с шерстью в прядении чесаной шерсти. А л и б е р т (Las mezclas de fibras sintéticas con la lana, en la hilatura de lana peinada. A l i b e r t J. M.), Ind. text. sud amer., 1957, **16**, № 191, Fibras artif. sintét., 1957, № 27, 3—5 (исп.)

Характеристика свойств синтетич. волокон и влияние добавки последних к шерсти на свойства полученной пряжи. Области применения этих смесей. И. Фодиман

72691. Изучение строения шелкового волокна. Часть I. Цветные реакции. Г а л л е з е (Studio sulla constituzione della fibra serica. I parte — Reazioni cromatiche. G a l l e s e G u d i o), Seta, 1957, **18**, № 4, 98—99 (итал.)

Высказанная автором (см. РЖХим, 1958, 20124) гипотеза о том, что шелк состоит из трех в-в: серицина, фиброина и кутиколина, подтверждается цветными р-циями этих в-в с 10 различными красящими в-вами. И. Фодиман

72692. Влияние физико-химической структуры волокон на их свойства. II. С к в а р с к и й (Wpływ fizyko-chemicznej struktury włókien na ich własności. II. S k w a r s k i T a d e u s z), Przem. włókienniczy, 1957, **11**, № 3, 128—132 (польск.)

Анализируется влияние физич. структуры синтетич. волокон на их механич. свойства: прочность на разрыв и изгиб, эластичность и упругость, влияние кристалличности и ориентации. Отмечается, что механич. прочность определяется величиной межмолекулярных сил, мерой которых является «молярная энергия когезии» (МЭК), т. е. энергия, необходимая для преодоления межмолекулярных сил, удерживающих тело в прочной кристаллич. форме. Величина энергии когезии определяет, будет ли данный полимер обладать волокнообразующими свойствами. Полимеры с МЭК, превышающей 500 *кал/моль*,— волокнообразующие. Волокна характеризуются мол. весом полимера, определяемым длиной цепи и степенью полимеризации (СП). С ростом СП растет прочность волокна, причем более или менее пропорционально, при СП от 50—250; при более высокой СП рост прочности меньше; дальнейшее увеличение СП $>$ 600 не влияет на прочность. Функцией СП является прочность на разрыв, на изгиб и удл-

нение при разрыве. Эластичность, упругость, сминаемость связаны с кристалличностью волокна и действием межмолекулярных сил. Эти свойства могут быть определены на основе анализа кривой нагрузка — удлинение. Кристалличность синтетич. волокон может быть изменена путем нарушения равномерности структуры введением в главную цепь побочных цепей или блокированием полярных групп заместителями. Прочность волокна обусловлена кристалличностью и ориентацией; отсутствие хотя бы одного из них вызывает уменьшение прочности. Часть I см. РЖХим, 1958, 16450.
И. Фодиман

72693. **Шлихтование в текстильной промышленности. Кешелевич, Попович** (O skrobljenju u tekstilnoj kudustriji. Kešeljević Stanislav, Popović Petar), Tehnika, 1957, **12**, № 1, Hem. ind., **11**, № 1, 13—15 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Литературный обзор. Описаны новые шлихтующие средства, их важнейшие характеристики, добавки, улучшающие эффект шлихтования, методы определения качества шлихты, способы приготовления шлихтовальной массы.
О. Славина

72694. **Аппараты для приготовления шлихты. Левинский** (Urządzenia do przygotowywania klejonki. Lewiński Jerzy), Włókiennictwo, 1957, **6**, № 12, 272—276 (польск.)

Описание чанов с мешалками, автоклавов фирм «Суккер», «Рютти», польского автоклава ЕВЗ, агрегатов тех же фирм и английской фирмы «Хибберт». Характеристика технологич. процесса приготовления и качества крахмальной шлихты.
И. Фодиман

72695. **Шлихтование с применением производных целлюлозы. Грозек** (Šlichtování za použití derivátů celulosy. Hrozek Miloš), Textil, 1956, **11**, № 4, 112—113 (чешск.)

Характеристика свойств трех типов производных целлюлозы, применяемых для шлихтования: обычные эфиры целлюлозы (I), карбоксиэфиры целлюлозы, оксиэфиры целлюлозы. Клеи из производных целлюлозы. Для хлопчатобумажного волокна наилучшим является карбоксиметилцеллюлоза, для искусств. волокон I.
И. Фодиман

72696. **Замасливание стеклянных волокон. Мартель** (L'ensimage des fibres de verre. Martel Claude), Ind. text., 1957, № 852, 781—782 (франц.)

Новый способ замасливания стеклянных волокон состоит в обработке их водн. р-ром с pH $\geqslant$ 8 органосилоксана ф-лы: $[(HOOC)_aR]R'_bSiO_{3-b'/2}$ где R — 2- или 3-валентный циклоалифатич. или насыщ. алифатич. углеводородный остаток, в котором каждый карбоксил связан с C в 3- или более удаленном положении по отношению к атому Si; R' — одновалентный галоидированный или негалоидированный углеводородный остаток, не содержащий ненасыщ. алифатич. связей, $a = 1$ или 2 и b от 0 до 1. Для создания щел. среды желательно применять летучие в-ва, напр. аммиак или амины, легко удаляющиеся при последующей сушке. Сушку производят при обычной т-ре в течение 30 мин. или при 110° в течение 5—10 мин., а при т-рах ~ 150° в течение нескольких минут.
О. Славина

72697. **Аппарат для беления «при высоких концентрациях» системы Авеста — Карер (Швеция). Мельгрен** (Hochkonzentrations-bleiche system «Avesta — Karrer». Mellgren Per Gustaf) Mélliand Textilber., 1957, 38, № 8, 911—913 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Аппарат предназначен для хлоритного или перекисного беления хлопка, вискозы, льна, шерсти и синтетич. волокон в виде пряжи или волокна и изготовлен из нержавеющей стали. Материал пропитывают холодной белящей жидкостью под вакуумом, вследствие чего отпадает необходимость применения смачивателей. Избыток жидкости после пропитывания до 100%-ного привеса с помощью компрессора перекачивают обратно в питательный бак, а материал быстро (в течение ~ 5 мин.) нагревают смесью пара и воздуха до т-ры р-ции, выдерживают при этой т-ре 40—50 мин. и промывают, как обычно. Преимущества аппарата: быстрота отбеливания, простота обслуживания, малый расход пара; расход воды составляет ~ 1/3 обычного; пряжа сохраняет высокую разрывную крепость, эластичность и высокую степень полимеризации и значительно меньше теряет в весе.
О. Славина

72698. **Заметки по мерсеризации. Скарпару** («Notas sôbre mercerização». Scarparo Carmelo), Brasil text., 1956, **3**, № 12, 20—21 (порт.)

Оптимальные условия для мерсеризации хлопкового волокна: возможно более низкая т-ра ($\leqslant 0°$), конц-ия NaOH 24,5%, миним. степень натяжения волокна, длительность обработки $\geqslant$ 1 мин. Волокно хлопка должно быть возможно длиннее.
З. Бобырь

72699. **Вымываемость замасливателей и обработка товаров из грубой шерсти. Пайгрт** (Vypratelnost masticích olejů a úprava zboží z hrubých vln. Pajgrt Oldřich), Textil, 1956, **11**, № 3, 84—85 (чешск.)

Описание и результаты исследования чехословацких замасливателей: масло Д1 (90% белого минер. масла и 10% эмульгатора (Э); масло Д1Н (того же состава, но с добавкой 2% смачивателя); масло Д2 (80% минер. масла, 12% жирных к-т и сульфокислот и 8% Э). В качестве Э применяется сульфонат «махагона» состава $NaO_3S(R')CHCH_2CH_2CH(COONa)CH_2$, где R — алкил с содержанием, напр., 14 атомов C. Опыты удаления замасливателей действием Ретардона A (продукта конденсации деградированных белков и хлорангидридов высших жирных спиртов) дали положительный результат, причем показано, что масло ДIН вымывается хуже, чем масло ДI.
И. Фодиман

72700. **Применение сапоналя ОК в отделке шерстяных тканей. Слюсарский** (Saponal OK w wykończalnictwie tkanin wełnianych. Ślusarski Arkadiusz), Włókiennictwo, 1957, **6**, № 11, 260—261 (польск.)

Производящийся в Польше сапональ ОК представляет собой продукт р-ции хлорангидрида олеиновой к-ты со смесью аминокислот и рекомендуется взамен мыла при валке и промывке шерстяных тканей. Приведены карты технологич. процесса промывки гребеных и чесаных тканей.
И. Фодиман

72701. **Сухая карбонизация шерстяного тряпья и лоскута. Ендращик** (Sucha karbonizacja szmat i ścinków wełnianych. Jędraszczyk Henryk), Przem włókienniczy, 1956, **10**, № 2, 55—59 (польск.)

Описание оборудования и технологич. процесса сухой карбонизации. Точки контроля нормального протекания процесса.
И. Фодиман

72702. **Вода в текстильной промышленности. Новацкий** (Woda w przemyśle włókienniczym. Nowacki Jerzy), Przem. włókienniczy, 1957, **11**, № 10, 507—510 (польск.)

Характеристика примесей, загрязняющих воду: соли Ca и Mg, SiO_2, Fe, Mn, соли K и Na, газообразные примеси. Характеристика требований, предъявляемых к качеству воды для котельных, отбельных и красильных отделений.
И. Фодиман

72703. **Турбокрасильный аппарат. Рекер** (Het turbo-verfapparaat. Reeker J.), Textiel-ind., 1958, **38**, № 2, 104—106 (гол.)

72704. **Крашение на красильной машине «Доминант» фирмы Гербер, Крефельд. Фогель** (Teinture avec la machine à teindre «Dominant» des Etablissements Gerber, Krefeld. Vogel R.), Monit. text., 1957, **19**, № 11, 85, 87, 89, 91—92 (франц.)

Машина содержит 5, 7 или 15 перфорированных трубок длиной 950 *мм*, по которым циркулирует красильный р-р, вытекающий через отверстия трубок. На этих трубках висят окрашиваемые мотки. Трубки и прикрепленные к ним стержни имеют реверсивное движение, вследствие чего происходит и соответствующее движение мотка. При постоянной угловой скорости движения не происходит скольжения, трения или перемещения мотков. Вся установка помещена в закрытый кожух. Машина пригодна для крашения в мотках вискозной и медноаммиачной пряжи кубовыми красителями и кубозолями, а также ацетатного шелка дисперсными красителями. Приведены рецептуры крашения вискозной пряжи в серый, голубой и зеленый цвета. О. Славина

72705. Пределы возможностей крашения. Швен (Les limites de la teinture. Schwen G.), Monit. text., 1957, 19, № 9, 109, 111—112, 115, 117—118 (франц.) См. РЖХим, 1956, 44558.

72706. Текстильная химия и колористика на VII Выставке в Бусто Арсицио. Рази (Chimica tessile e coloristica alla VII mostra di Busto Arsizio. Rasi Giuseppe), Fibre e colori, 1957, **7**, № 11, 409—415 (итал.)

Краткий обзор представленных на VII Международной выставке хлопка, искусств. и синтетич. волокон, хим. продуктов и текстильной аппаратуры (21—30 сентября 1957 г.), экспонатов и прочитанных во время выставки лекций: «Производство красителей в Италии», «Применение вспомогательных в-в в текстильной пром-сти» и «Промышленное применение найлона и териталя (полиэфирное волокно)». И. Фодиман

72707. Дальнейшее развитие непрерывных методов крашения. Якобсон (Dalszy rozwój metod barwienia w sposób ciągły. Jakobson Ignacy), Włókiennictwo, 1957, 6, № 11, 257—260 (польск.)

Обзор современных методов крашения: в расплавленном металле (метод Стандфаст), в горячем масле (метод Вильямса), плюсовочно-роликовый.

И. Фодиман

72708. Технология крашения. Добози (Technologie de la teinture. Dobozi O.), Ind. text., 1957, № 852, 825—828 (франц.)

Краткий обзор литературы по новейшим методам крашения красителями: кубовыми, протравными, кислотными, прямыми, сернистыми и нерастворимыми азокрасителями, образующимися на волокне.

И. Фодиман

72709. Новый способ равномерного крашения тканей из полиамидных волокон, склонных к образованию полосатости. Эгли (Nouveau procédé permettant la teinture égale de tissus de polyamides barrés. Egli Hermann), Teintex, 1958, **23**, № 1, 40, 43, 45 (франц.)

Перевод. См. РЖХим, 1958, 27380.

72710. Крашение полиамидного волокна — стилон в смеси с шерстью, хлопчатобумажным волокном и вискозным волокном. Галонзкова (Barwienie stelonu w mieszankach z wełną, bawełną i sztucznym włóknem wiskozowym. Gałąkowa K.), Przem. włókienniczy, 1956, **10**, № 2, Biul. Inst. Włókien., 4 (польск.)

Заметка, в которой отмечаются трудности получения однотонных окрасок на тканях из смешанных волокон и указывается, что для крашения стилона (I) и его смесей с шерстью наиболее подходящими являются слабо кислотные красители, и хромирующиеся с применением при крашении и хромировании HCOOH; в случае смеси I с хлопчатобумажным волокном лучшие результаты дают красители для полушерсти, однохромовые для полушерсти и отобранные прямые красители, дающие на обоих волокнах одинаковые оттенки; на процесс крашения последними красителями влияет pH ванны, т-ра и время крашения. Для крашения смеси полиамидного с хлопчатобумажным волокном можно применять также отобранные кубовые красители, индигозоли и стабилизированные азоамины.

И. Фодиман

72711. Крашение полиакрилонитрильного волокна. Якобсон (Barwienie włokna poliakrylonitrylowego. Jakobson Ignacy), Przew. włókienniczy, 1956, 10, № 3, 142—145 (польск.)

Описание и характеристика метода крашения орлона в присутствии иона одновалентной Cu. Данные о строении астразонов. Особенности крашения красителями других групп: кубовые, индигозоли. Крашение смесей орлон-шерсть. Печатание орлоновых тканей.

И. Фодиман

72712. Исследование процесса хромирования протравных красителей на шерстяном волокне. I. Мушкат (Badania nad procesem chromowania barwnika kwasowo — chromowego we włóknie wełnianym. I. Muszkat Kazimierz), Przem. włókienniczy, 1957, **11**, № 10, 504—507 (польск.)

Изучение различных свойств красителя типа кислотного хрома сине-черного, представляющего собой Zn-содержащий комплекс *o,o′*-диоксиазокрасителя, показало, что независимо от природы к-ты (H_2SO_4, HCOOH и CH_3COOH) крашение протекает нормально и примерно с одинаковой скоростью, что свежеприготовленные р-ры красителя подчиняются закону Беера и могут фотометрироваться, однако р-ры, находившиеся в соприкосновении с шерстью (красильные ванны), изменяют оттенок в зависимости от pH, и что комплекс не является стойким, причем кол-во поглощенного шерстью Zn зависит от pH. На основе изучения свойств было проведено определение содержания на окрашенной шерсти нехромированного красителя; для этого окрашенная шерсть подвергалась обработке водно-бутаноловым р-ром (1—2 *г* шерсти, окрашенной 4% красителя экстрагируют в течение 30 мин. при т-ре, близкой к кипению, смесью 20 *мл* воды и 5 *мл* *н*-бутанола и 1 *мл* водн. р-ра 17 *мг* NH_3 и 18 *мг* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$). Так как, помимо нехромированного красителя, экстрагируется некоторое кол-во хромированного, производят хроматографич. разделение их и последующее фотометрирование для определения кол-ва нехромированного красителя; по разности определяют кол-во хромированного. И. Фодиман

72713. Крашение тканей сернистыми синими на роликовых машинах. Хэ Оу-ци, Жаньхуа, 1956, № 2, 61—63 (кит.)

Описание методики предварительной обработки ткани, составления красильного р-ра и технологич. процесса крашения тканей сернистым синим произ-ва КНР. Перечислены некоторые дефекты крашения, для исправления которых рекомендуется после промывания ткани горячей водой пропустить ее через остаточный красильный р-р, в который добавляют сернистый натрий и соду, а также некоторое кол-во красителя. Оттенок можно улучшить путем горячей промывки с содой. А. Зонтаг

72714. Применение пигментов в крашении и печатании тканей. Пермут (Het gebruik van pigmentkleurstoffen voor het verven en bedrukken van textiel. Permut Aaron), Tex, 1958, 17, № 1, 54 (гол.)

Заметка, содержащая характеристику основных типов связующих. К. Герцфельд

72715. Крашение целлюлозных волокон алциан «X»-красителями. Тернер (Dyeing cellulosic fibres with alcian «X» dyestuffs. Turner J. T.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 989, 252—254 (англ.)

Алциан «X»-красители (I), впервые выпущенные в 1955 г. для печатания по хлопку, представляют собой

ониевые соединения. По своим свойствам I отличаются от большинства существующих красителей и не совмещаются с ними. Недавно выпущенные марки алцианов синих 5GX и 2GX можно с успехом применять также в крашении. Алцианы зеленые 2GX и 3BX менее пригодны для крашения. Ввиду катионного характера I нельзя смягчать воду калгоном и ему подобными в-вами и применять анионные смачивающие и моющие в-ва. Крашение производят из уксуснокислых ванн при pH 3,5—4; начинают при низкой т-ре, постепенно повышают т-ру до кипения и некоторое время красят при кипении. В конце крашения I переводят в нерастворимое состояние на волокне обработкой при кипячении в щел. среде. Незафиксированный I смывают в ванне, содержащей соду и моющее средство Лиссаполь NC. Для получения ровных окрасок очень светлых оттенков вместо CH_3COOH применяют HCOOH. По плюсовочно-запарному методу крашение проводят из ванн с pH 3 при т-ре $\leqslant 50°$ с последующим запариванием при 101—102° в течение 0,5—1 мин. Запаривание вызывает диффузию I внутрь волокна, но не фиксацию. Нерастворимым I становится при горячей щел. обработке. Плюсование дает очень хорошие результаты вследствие малого сродства I к хлопку. Сушку лучше всего проводить на воздушных сушилках вследствие склонности I к миграции. О. Славина

72716. **Крашение и печатание проционами. Костич** (Bojenje i štampanje sa procion bojama. Kostić Gradimir), Tekstilna ind., 1957, **5**, № 9-10, 314—322 (сербо-хорв.)

Характеристика свойств, методов крашения (на роликовой машине и плюсовке) и печатания проционами. Рецептура резервной печати, в частности, кубовыми красителями. З. Бобырь

72717. **Поведение в хлорсодержащих растворах аппретур из искусственных смол. Эписхенслин** (Das Verhalten von Kunstharzappreturen beim Behandeln mit chlorhaltigen Lösungen. Aenishänslin R.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1958, **13**, № 1, 5—9 (нем.)

Аппреты из карбамидных, модифицированных карбамидных, меламиновых и имидазолиновых смол при многократных стирках и обработках аппретированной ими ткани в р-рах, содержащих гипохлорит и белильную известь, в большей или меньшей степени разрушаются, причем оставшаяся на ткани смола поглощает активный хлор, что в последующем является источником разрушения ткани. Индифферентными являются аппреты на основе эпоксидных смол и кетоно-альдегидных конденсатов. Однако и с указанными смолами при тщательной дозировке (содержание смолы на ткани $\leqslant 1\%$, конц-ия Cl в р-рах $\leqslant$ **10** *г/л* и правильной работе могут быть получены хорошие результаты. И. Фодиман

72718. **Несмывающиеся и инсектицидные аппретуры на основе растворов целлюлозы. Ожел** (Apretury niespieralne i przeciwinseltowe na podstawie roztworów celulozy. Orzeł M.), Prezm. włókienniczy, 1957, **11**, № 12, Biul. Inst. włókiennitcwa, 23—24 (польск.)

Описан процесс изготовления препаратов для аппретирования хлопчатобумажных тканей (А) из отходного вискозного волокна (В). Для получения 1000 *кг* А берут 25 *кг* В, 100 *кг* мочевины, 210 *кг* 50%-ного р-ра $Zn(ONa)_2$ и 665 *кг* воды. Для придания А инсектицидных свойств добавляют эмульсию ДДТ в кол-ве, необходимом для получения 1%-ного р-ра. А на тканях сохраняется на 30% после 25 стирок. Инсектицидные свойства проявляются после 9-кратной стирки при 10 неделях употребления. А повышает механич. прочность тканей на 10—30%, устойчивость на разрыв на 10—15% и уменьшает усадку. С. Яворовская

72719. **Зависимость реакции формальдегида с мочевиной от pH и температуры. Петер** (Karbamid-formaldehid reakciók pH és hőmérséklet függése. Péter Ferenc), Magyar textiltechn., 1957, № 4, 176—179 (венг.)

Исследована р-ция мочевины с формальдегидом при pH (4—12) и т-ре (20—25°). Приведены данные о повышении вязкости р-ра до начала помутнения ($\sim$ 6 *спуаз*). Установлено, что оптимальным является pH 6—10; при <6 и >10 образуются нерастворимые продукты и что в указанных пределах pH и при т-рах 20—50° ускоряется процесс изготовления смол для противосминаемой отделки. С. Розенфельд

72720. **Несминаемая отделка хлопчатобумажных тканей. Дорсет** (Crease-resist finishing of cotton fabrics. Dorset B. C. M.), Text. Manufacturer, 1957, **83**, № 995, 574—577 (англ.)

Обзор литературы по вопросу о факторах, влияющих на результат отделки (исходный продукт для получения смолы, природа катализатора, т-ра, длительность термообработки и т. д.), Отмечается, что нанесение смолы на мерсеризованную хлопчатобумажную ткань повышает ее крепость на разрыв; диметилолэтиленмочевина (I), нанесенная на ткань в виде смолы, ослабляет ткань больше, чем мочевино- и меламиноформальдегидные смолы; $(NH_4)_2SO_4$ (II) в качестве катализатора при всех трех видах смол ослабляет ткань меньше, чем другие катализаторы; при получении смолы из I в присутствии в качестве катализатора $MgCl_2$ имеет место наибольшая потеря крепости; наиболее стойкую смолу на ткани дает I с II в качестве катализатора при термообработке в течение 4,5 мин. при 160°. Н. Цветков

72721. **Противосминаемая отделка вискозных штапельных тканей мочевиноформальдегидной смолой в комбинации с растворимым крахмалом. Тонами** (Tonami Hiroaki), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, **13**, № 10, 687—692 (японск.; рез. англ.)

Стабильность размеров и стойкость к стирке вискозной штапельной ткани, обработанной мочевиноформальдегидной смолой, заметно увеличивается при прибавлении в ванну растворимого крахмала. Так, вискозный штапельный муслин с удлинением в 12%, обработанный в ванне, содержащей 10% диметилолмочевины и 4% растворимого крахмала, дает $<2\%$ усадки после 3-кратной стирки по 30 мин. при 50°. Эта обработка оказывает влияние также на несминаемость, эластичность, разрывную крепость и прочность ткани к истиранию. О. Славина

72722. **Изучение отделки смолой из мономера акриловой кислоты. I. О некоторых свойствах обработанных тканей. Ямада, Кодзима** (Yamada Setsuzo, Kojima Hiroshi), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, **13**, № 7, 480—484 (японск.; рез. англ.)

Вискозную ткань, предварительно обработанную $FeSO_4$, погружают в водн. р-р акриловой к-ты, содержащий немного H_2O_2, отжимают и нагревают при 90—95° для полимеризации, затем обрабатывают р-ром $Al(CH_3COO)_3$ для уменьшения гидрофильности. При изучении свойств обработанной ткани были получены следующие результаты. 1. Мономер полиакриловой к-ты полимеризуется в вискозном волокне. 2. Ткань, обработанная мономером акриловой к-ты, после полимеризации и обработки р-ром $Al(CH_3COO)_3$ становится стойкой к мыловке. 3. Благодаря этой обработке могут быть улучшены свойства ткани (достигнута несминаемость, водоупорность, уменьшена усадка при стирке, увеличена разрывная прочность и т. д.). О. Славина

72723. Кислые катализаторы для карбамидных смол. Граф (Betrachtungen zur sauren Katalyse von Carbamidharzen. Graf P.), Prakt. Chem. 1956, 7, № 9, 308, 310—313

Катализаторы (К) для конденсации карбамидных смол должны обеспечивать создание и поддерживание в течение нескольких часов требующегося значения pH ванны, а также выделение к-ты только на волокне и только в процессе конденсации. Летучие к-ты более желательны, чем нелетучие, могущие оказывать разрушающее действие на ткань. Рассмотрены положительные и отрицательные свойства различных типов К: свободных к-т и кислых солей, потенциально кислых соединений (солей алифатич. аминов и алкилоламинов), образующих к-ту соединений (хлоргидрина, органич. эфиров, смеси $CaCl_2$ и борной к-ты), окислителей (перекисей). Рекомендуемым катализатором является активатор Р2. Для каждого типа К должны устанавливаться соответствующие параметры процесса в части т-ры и продолжительности сушки и термич. обработки. Вследствие меньшего содержания в хлопке аморфной части сравнительно с регенерированной целлюлозой требования к состоянию смолы при пропитке и свойствам К для того и другого волокна различны. Учитывая эти особенности, можно достигнуть хороших результатов с помощью мочевинных смол, не прибегая к дорогостоящим меламинным смолам. Возможно также введение в пропиточную ванну различных аппретирующих в-в (мягчителей, гидрофобизирующих препаратов и др.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 69507. З. Панфилова

72724. Препараты для огнестойкой пропитки текстиля. Врбик (Přípravky pro travolóu nehořlavou úpravu textilii. Vrbik Jiří), Chem. průmysl, 1956, 6, № 2, 62—64 (чешск.)

Принципы огнестойкой пропитки. Характеристика различных видов (ее), их недостатки и достоинства. Лучшим препаратом является комплексное соединение Ti и Sb ($Ti(OH)_2—O—Sb(OH)_2$), разработанное в Чехословакии под названием Синигнит СА, представляющий собой вязкий р-р с pH ∼ 1. При обработке текстиля этим препаратом потеря прочности ткани составляет всего 10%. И. Фодиман

72725. Микробы, повреждающие текстильные изделия, и меры борьбы с ними. Поцца (I microrganismi che possono danneg giare i tessili: mezzi per combatterli. Pozza Girolamo), Fibre e colori, 1957, 7, № 3, 91—97; № 4, 133—135; Raion e fibre nuove, 1957, 3, № 5—6, 145—151 (итал.)

Характеристика методов модифицирования хлопка с целью придания ему стойкости к действию микроорганизмов: цианэтилирование и ацетилирование. Методы консервирования путем отделки смолами, хлористым тетраметилфосфонием, триметилолмеламином, комплексными металлсодержащими соединениями, фенольными смолами и их производными. Методы защиты шерсти, шелка и меринова. Методы определения стойкости текстиля к действию микроорганизмов. И. Фодиман

72726. Азуринол — новый усовершенствованный препарат для консервирования рыболовных сетей. 2. Замфиреску (Azurinolul — un nou produs perfecţionat pentru conservarea uneltelor pescăreşti. 2. Zamfirescu M.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1957, № 5, 11—14 (рум.)

Характеристика свойств нафтенатов металлов (Al, Zn, Cu, Hg). Наилучшим консервирующим в-вом является нафтенат Cu (бо́льшая токсичность, нежели нафтенатов Al и Zn, стойкость к физ.-хим. воздействиям, нейтральность по отношению к целлюлозе, гидрофобность и стойкость к стирке). Свойства азуринола, представляющего собой смесь 43% нафтената Cu и 57% уайт-спирита и содержащего 3,5% Cu. Часть I см. РЖХим, 1958, 42003. И. Фодиман

72727. Вещества для водонепроницаемой отделки. Барбера, Буснелли (Sostanze impermeabilizzanti. Barbera Aldo, Busnelli Armando), Laniera, 1957, 71, № 8, 905—907, 909, 911, 913 (итал.)

Описание методов водонепроницаемой отделки осаждением на тканях гидрофобирующих в-в (на основе солей Al, синтетич. смол, силиконов) и хим. модифицированием поверхности волокна посредством в-в, вступающих в хим. р-цию с волокном (Веланы ПФ, Зеланы и др.) И. Фодиман

72728. Поведение «высокоотделанной» ткани при стирке. Рордорф (Hochveredelte Gewebe in der Wäscherei. Rordorf K. G.), Z. ges. Textilind., 1956, 58, № 14, 563—565 (нем.)

Применяемые для несминаемой, безусадочной и т. д. отделки ткани предконденсаты синтетич., в частности, азотсодержащих смол, при последующей термич. обработке в результате процесса конденсации или полимеризации образуют на ткани высокополимеры, прочно связанные с целлюлозой. Однако при последующей стирке в домашних условиях или механич. прачечных возникают затруднения: при применении хлорной извести на ткани образуются хлорамины, при разложении которых выделяется соляная к-та, вызывающая ослабление ткани, что сопровождается часто также резким понижением белизны; при сильно щел. обработках смола разлагается с выделением формалина, в результате чего появляется неприятный «рыбный» запах. Автор отмечает целесообразность учета условий стирки тканей, а также приспособления условий стирки к свойствам обработанных синтетич. смолами тканей и приходит к выводу о необходимости составления подробных инструкций, определяющих оптимальные условия стирки, что в конечном счете, будет способствовать повышению качества и носкости тканей. П. Морыганов

72729. Обработка шерсти для предотвращения свойлачивания. Маури (Tratamientos apra control del feltraje. Mauri Francisko C.), Ingeniería text., 1957, 24, № 125, 117, 119—123, 125 (исп.)

Анализ причин свойлачивания шерсти. Обзор методов борьбы с ним: механич. методы (обработка абразивами или ультразвуком), энзиматич. методы (с хлорированием или без него) и щел. методы (с применением органич. или неорганич. оснований). Механич. методы неудобны тем, что не обеспечивают равномерной обработки и вызывают сильный износ аппаратуры (особенно абразивный метод). Энзиматич. методы требуют точного соблюдения pH и т-ры и вызывают потерю в весе шерсти до 3%, создают опасность разрушения волокон при предварительной обработке в H_2O (1—2 часа при 45° и pH 10,5) и не допускают применения красителей, содержащих Cr и Cu. Из щел. методов удовлетворительные результаты дают метод спиртовой щелочи (10 мин. при 27°) и метод с тройной смесью (0,6% NaOH в смеси 10% C_4H_9OH + 90% уайт-спирита или насыщ. р-р щелочи в смеси CH_3OH с трихлорэтиленом); они равно применимы к чистой шерсти и к ее смесям, до и после крашения; в первом случае нужно учитывать, что при щел. обработке сродство шерсти к красителям повышается. З. Бобыр

72730. Методы предотвращения свойлачиваемости шерсти. Ендращик (Uodpornienie wolny przeciw spilśnianiu. Jędraszczyk Henryk), Prace Inst. włókienn., 1957, 7, № 26, 1—14; Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 10, Biul. inst. włókienn., 19 (польск.; рез. русск., нем.)

Описание и результаты эксперим. исследования различных методов: хлорирование в кислой среде, хлори-

вание в кислой среде с добавлением Мелафикса СН, хлорирование в кислой среде с добавлением метилового эфира гексаметилолмеламина, обработка р-ром NaOH в смеси спирта с бензолом, обработка р-ром $KMnO_4$ и NaClO в слабощел. среде (метод 1). Исследование показало, что обработка должна проводиться до крашения, причем лучшим методом является (1).
И. Фодиман

72731. **Химическая чистка тканей из синтетических волокон с разрезным ворсом, имитирующих мех. Лайл** (Cleaning of synthetic fur-pile fabrics. Lyle Dorothy Siegert), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, **46**, № 19, 699—705 (англ.)

Результаты проведенных Национальным ин-том хим. чистки (США) изысканий методов хим. чистки ворсовых тканей, обеспечивающих удаление загрязнений без повреждения ворса, и разработок способов восстановления его путем обработки паром, декатировки, расчесывания и т. п. Приводятся рекомендации ин-та и фотоснимки.
Н. Цветков

72732. **Волокна и оборудование, применяемые при изготовлении нетканых изделий. Бреннан** (Fibers and equipment used in the manufacture of nonwoven fabrics. Brennan Wendell E.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, **46**, № 16, P583—P584, P600 (англ.)

Способы образования ваточного холстика на чесальных машинах, характеристика оборудования для получения нетканых изделий, особенности использования разных натуральных и синтетич. волокон, методы склеивания волокон, области применения нетканых изделий, дальнейшие перспективы их изготовления и использования.
Н. Цветков

72733. **Отделочные препараты, применяемые при химической чистке текстильных изделий. Страуд** (Chemical finishes in dry cleaning. Stroud V. A.), Dry Clean. and Dyeing J., 1957, **19**, № 6, 195—196 (англ.)

Характеристика препаратов, применяемых при хим. чистке текстильных изделий для придания водоотталкивающих, молеупорных, огнестойких и других свойств. Для восстановления, мягкости и восполнения веса ткани, частично утраченных в процессе носки и хим. чистки изделия, производится обработка изделия препаратами, содержащими смесь резины с воском, или эмульсией из поливинилацетата; для водоотталкивающей отделки — обработка препаратом на основе бутилтитаната; для молеупорной отделки — лаурилпентахлорфенолом и ДДТ; для огнеупорной — продуктами на основе боратов.
Н. Цветков

72734. **Акриловые смолы и их свойства в связи с применением в текстильной промышленности. Ронцони** (Le resine acriliche e loro proprietà in relazione all'impiego nel compo tessile. Ronzoni Isidoro), Tinctoria, 1958, **55**, № 1, 3—10 (итал.)

Обзор. Методы полимеризации мономеров, свойства полимеров, основные принципы и методы применения полимеров, растворимых в воде, не растворимых в воде, и мономеров, подвергающихся полимеризации на волокне.
И. Фодиман

72735. **Автоматизация в текстильной промышленности. Коломбо** (Automazione nell'industria tessile. Colombo Carlo), Tinctoria, 1957, **54**, № 11, 472—473 (итал.)

Краткая заметка об объектах автоматизации в прядении, ткачестве и отделке, в частности об автоматич. дистанционном измерении т-ры в красильных ваннах.
И. Фодиман

72736. **Автоматический контроль и регулирование т-ры в процессах крашения. Асцик** (Automatyczna kontrola i regulacja temperatury przy procesach barwienia. Aścik Kazimierz), Włókiennictwo, 1957, **6**, № 12, 280—283 (польск.)

Описание и схемы разных термометров для автоматич. контроля и регулирования т-ры.
И. Фодиман

72737. **Об определении светопрочности окрасок с помощью федометра. Йердер, Мюллер** (Über die Prüfung der Lichtechtheit von Färbungen mit Hilfe des Fade-Ometers. Jörder H., Müller G.), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 9, 920—923 (нем.; рез. англ., франц., испан.)

Предложен способ обдувки образцов ткани, экспонируемых на федометре типа FDA-R, снижающий т-ру прилегающих слоев воздуха и повышающий их влагосодержание. Рекомендуемые видоизменения аппарата легко выполняются и обеспечивают большее совпадение с результатами естественной инсоляции. Рекомендовано периодич. перемещение образцов верхнего и нижнего ряда для выравнивания условий экспозиции; приведен обзор работ о методах искусств. инсоляции.
Л. Беленький

72738. **Определение величины приклея при шлихтовании основы. Элиаш** (Zjištování velikosti polepu při šlichtování osnov. Elias Tiří), Textil (Českosl.), 1957, **12**, № 10, 381—382 (чешск.)

Вывод ф-л для расчета величины приклея: $\varphi = 1/ /(\Gamma/1 + v) \times [1/kV) - 1]$, где Γ — вес шлихтованного навоя, v — влажность основы, V — расход шлихты, $k = Q/1 + v_1/1$. (Q — кол-во крахмала, v_1 — влажность крахмала). Приведены примеры применения выведенных ф-л.
И. Фодиман

72739. **Определение огнестойкости текстильных изделий. Шумаровский** (Wyznaczanie odporności wyrobów włókienniczych na palenie się. Szumarowski J.), Przem. włókienniczy, 1957, **11**, № 11, Biul. Inst. włókiennictwa, **9**, № 11, 22 (польск.)

Рекомендуется применять два метода испытания: 1) полоска ткани 25 × 5 *см* подвешивается в вертикальном направлении в спец. шкафу, для защиты от сквозняков, и на расстоянии 2 *см* выше отверстия бунзеновской горелки и поджигается в течение 12 сек. светящимся пламенем, высотой 2 *см*. Огнестойкость определяется временем горения после удаления горелки, временем тления и расстоянием, достигаемым пламенем; 2) полоска ткани 225 × 150 *мм* помещается в рамке, устанавливаемой в шкафу; поверхность ткани поджигается пламенем от сжигания 0,3 *мл* 96% C_2H_5OH, налитого в медный сосудик, диам. 12,5 *мм* и высотой 7 *мм*, установленный на расстоянии 25 *мм* от поверхности ткани. Определяется время горения, время тления и размеры обугленной поверхности.
И. Фодиман

72740. **Получение реплик с волокон для оптической микроскопии. Пек** (Fiber replication for light microscopy. Peck Virgil), Text. Res. J., 1957, **27**, № 9, 751—752 (англ.)

Изучению поверхности волокон в оптич. микроскопии мешает влияние внутренней структуры волокон, а также их извитость. Эти недостатки устраняются применением алюминиевых отпечатков с поверхности волокон. Описан способ получения отпечатков. О. С.

72741. **Получение алюминиевых реплик с поверхности волокон для оптической микроскопии. Фергусон, Скотт** (Aluminium replicas of fiber surfaces for light microscopy. Ferguson Angela W., Scott Robert G.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 9, 752—753 (англ.)

72742 П. **Способ шлихтования полиамидных волокон** (Procédé pour l'encollage de filaments à base de superpolyamides) [Soc. de la Viscose Suisse]. Франц. пат. 1123284, 19.09.56

Способ отличается применением р-ров полиакриловой к-ты (I) в диоксане (II). Пример. Полиамидные волокна пропитываются в течение 30 мин. при

30° в р-ре 1,25% (I) в технич. (II), имеющем вязкость 2,5 *сст* при 20°; центрифугируют 10 мин. и сушат в течение 2 суток при 30°, привес шлихты 0,22%.
И. Фодиман

72743 П. Способ обесклеивания зеленого лубяного волокна (декортиката) в виде полос. Братковский (Sposób odklejania zieleńcowego włókna łykowego (dekortykatu) wpostaci taśmy. Bratkowski Władysław) [Częstochowskie Zakłady Przemysłu Lniarskiego «Stradom» PPW]. Польск. пат. 36957, 10.03.56

Полосы или группа полос декортиката, находящиеся на транспортере, направляются в ванну, где они обесклеиваются, после чего подвергаются отжиму между валами и транспортером.
И. Фодиман

72744 П. Способ беления кератиновых волокон перекисью водорода (Fremgangsmåde ved blegning med brintoverilte af keratinholdige fibrøse stoffer) [Harris Research Labs. Inc.]. Датск. пат. 82871, 3.06.57

Способ беления H_2O_2 (I) кератиновых волокон, предварительно обработанных CH_2O (II), отличается тем, что волокна обрабатывают при 65—100° водн. р-ром с pH ~ 2,8—9,5, содержащим в % от веса кератиновых волокон: 1,4—18,6 II, 0,6—10 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (III), 0,1—2,7 восстановителя дисульфидных групп цистина в молекуле кератина, напр., формальдегидсульфокислота Na (IV), и реагент, образующий комплексы с Fe-солью. После обработки отбеливают при 49—90° и pH ~ 7,0—9,0, лучше 7,5—8,5, причем I вводят в виде перекиси металла или персоли в присутствии реагентов, осаждающих Fe, напр. $Na_4P_2O_7$, и если необходимо, и щавелевой к-ты. Пример. 113 *кг* темной аппаратной шерсти погружают при 82° на 1,5 часа при модуле ванны 17 в р-р, содержащий (в *кг*): III 1,58; лимонной к-ты 0,49; IV 0,16; 40%-ного II 11,1 *л*; неионного смачивателя (продукт конденсации *п-трет*-октилфенола с 9 молями окиси этилена) 0,4; pH этого р-ра доводят CH_3COOH до 5,5—6,0. Промывают за 3 мин. 2 раза при 43° и белят 3,5 часа в ванне состава (в *кг*): щавелевой к-ты 7,62; безводн. $Na_4P_2O_7$ 19,0; Na_2CO_3 13,3; I 75,5 *л* (120 объемов); через 1 час добавляют Na_2CO_3 до pH ~ 8,2. Начальная т-ра ванны 55°, конечная 60°. Растворимость беленой шерсти в щелочи не изменялась, прочность упала с 1,53 до 1,27 *кг/см²*.
К. Герцфельд

72745 П. Способ обработки ткани проведением через ванну жидкого металла (Fremgangsmåde til behandling af tekstilmateriale, ved hvilken materialet ledes gennem et bad af smeltet metal) [Standfast Dyers and Printers Ltd]. Датск. пат. 82923, 8.07.57

Способ отличается тем, что на выходной стороне ванны ткань проводится через налитую на металл красильную ванну, содержащую прямой краситель и к-ту, напр. HCOOH или CH_3COOH, или индигоидный или сернистый красители и гидросульфит, причем в жидкости поддерживают щел. р-цию и добавляют к ней р-р нейтр. солей, напр. NaCl или Na_2SO_4. Аппарат для описанного способа состоит из ящика с металлом, плавящимся ниже 100°, и опущенной в ящик рамы, причем водн. р-р наливают на поверхность жидкого металла со стороны выхода ткани и уровень р-ра поддерживают постоянным.
К. Герцфельд

72746 П. Способ приготовления составов, дающих возможность окрашивать непосредственно при обычной температуре волос и пух (Procédé pour la préparation de compositions permettant de teindre directement à la température ordinaire les cheveux ou poils) [Soc. Monsavon — l'Oréal]. Франц. пат. 1113505, 30.03.56

Продукт р-ции анионного красителя (не являющегося производным фенил-гамма-к-ты) с катионоактивным в-вом (представляющим собой N-содержащее органич. основание, содержащее липофильную цепь из 12—14 атомов С и гидрофильную цепь производного четвертичного NH_4-основания) растворяют в смешиваемом с водой неионогенном р-рителе (напр., продукте конденсации окиси этилена со спиртом, фенолом или нафтолом); р-р доводят до pH 4,5—5,5 и применяют для крашения волос или пуха. Примеры. 1. Нерастворимый комплекс хлорантина светопрочного голубого GLL (2 *г*) и бромида октадецилпиридиния — Лиссоламина А (I) (0,5 *г*) растворяют в смеси 1,1 *г* Цемулсола 132 (продукт конденсации соединения нафталинового ряда с окисью этилена) (II), 2,5 *г* молочной к-ты (III) и воды с доведением до 100 *г*. 2. Комплекс из 2 *г* Диазоля черного Е (IV), 1,1 *г* эфира (V) жирной к-ты копры и диэтилэтаноламина, предварительно конденсированного с 4,5 молями окиси этилена, растворяют в смеси 2,5 *г* II, 2,5 *г* III и воды (до 100 *г*). 3. Водорастворимый комплекс 2 *г* IV, 2,5 *г* V, для получения которого вместо 4,5 молей взято 12 молей окиси этилена, растворяют в 2,5 ч. III и воде. 4. Комплекс из 2 *г* китона красного 6В и 1,7 *г* V растворяют в смеси 1,9 *г* II, 1,7 *г* CH_3COOH и воды (до 100 *г*). 5. Комплекс из 2 *г* индулина В с 1,3 *г* I растворяют в смеси 4,75 *г* II, 2,5 *г* III и воды (до 100 *г*). 6. 2 *г* индулина RAL и 2,65 *г* V растворяют в смеси 4,25 *г* II, 2,5 *г* III и воды (до 100 *г*). 7. Комплекс из 2 *г* нигрозина LFM и 1,2 *г* I растворяют в смеси 3,25 *г* II, 2,5 *г* III и воды (до 100 *г*). 8. Комплекс из 2 *г* китона ярко красного В и 0,4 *г* (I) растворяют в смеси 0,5 *г* II, 2,5 *г* III и воды (до 100 *г*). 9. Комплекс из 2 *г* диазоля черного ВН и 0,7 *г* I растворяют в смеси 15 *г* оксиэтилированного цетилового спирта VI, 5 *г* (III) и воды (до 100 *г*). 10. Комплекс из 2 *г* хлорантина фиолетового 5BLL и 0,25 *г* (I) растворяют в 5,9 *г* (II), 2,5 *г* (III) и воды (до 100 *г*), добавляют желатину 8 *г*. Применение желатины и (VI) дает возможность получить продукт в виде крема, удобного для применения в крашении волос. Светлые волосы окрашиваются препаратами: (1) в светло-голубой; (2), (3) и (9) в серовато-черный; (5), (7) в серый с синеватым оттенком цвета, (4) придает медный, а (6) — синеватый отлив. Препараты (8) и (10) придают медный и фиолетовый отлив волосам любых цветов.
И. Фодиман

72747 П. Изготовление и отделка искусственного шелка. Ватанабэ Фудзия, Ватанабэ Накаёси. Японск. пат. 3994, 11.06.55

Для повышения сродства к красителям и для увеличения водонепроницаемости искусств. шелк до крашения обрабатывают алюминиевой солью альгиновой к-ты (I) и аммиаком (II). Пример. Шелк обрабатывают при обыкновенной т-ре в течение 30 мин. 5%-ным р-ром (I) и (II), отжимают до 80% содержания влаги, окрашивают при 40—50° основными красителями, промывают водой, обрабатывают в течение 30 мин. в р-ре 9% меламина и 20—30% HCHO 35%-ного, и, наконец, в 2%-ном р-ре марсельского мыла при 50°.
Ким Хва

72748 П. Способ фотохимического проявления окрасок на тканях или других материалах. Щенсный-Турский, Левандовский (Sposob fotochemicznego wywoływania wybarwień na tkaninach lub innych materiałach. Szczęsny Turski Józef, Lewandowski Jerzy) [Laboratorium Kolorystyczne]. Польск. пат. 36950, 1.02.56

Способ проявления окрасок щел. солями сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей, отличающийся тем, что до проявления эти соли подвергаются действию неорганич. или органич. аммонийных солей (напр., NH_4COOCH_3, NH_4NO_3 и NH_4Cl) и превращаются в аммонийные соли эфиров. Примеры. Хлопчатобумажная ткань пропитывается при

комнатной т-ре р-ром: 50 *г* Na-соли сернокислого эфира лейкоиндиго (I), 450 *г* воды, 500 *г* 25%-ного р-ра NH_4NO_3; после пропитки ткань отжимается и сушится в темноте при комнатной т-ре и затем подвергается действию солнечного света или дуговой лампы. Ванна для пропитки может содержать: 20 *г* Na-соли сернокислого эфира лейкосоединения 5,7,5′,7′-тетраброминдиго, 480 *г* воды и 500 *г* 5%-ного р-ра NH_4Cl или 20 *г* (I) и 100 *г* NH_4COOCH_3 или $(NH_4)_2CO_3$ в 1 *л* воды. И. Фодиман

72749 П. **Способ крашения полиэфирных волокон** (Procédé de teinture des polyesters) [Soc. Rhodiaceta]. Франц. пат. 1123298, 19.09.56

Способ образования нерастворимых азокрасителей на полиэфирных волокнах, отличающийся тем, что обработка азо- и диазосоставляющими проводится в первой ванне при pH от 8,5—10,5, а диазотирование и сочетание во второй ванне при т-рах 20—85° в обычных условиях. П р и м е р ы. 1. Красильный р-р, содержащий в 800 *л* воды, 1,6 *кг* сухих сульфитных щелоков и 0,16 *кг* алкилнафталинсульфоната Na (I), накачивается в автоклав, в котором находится 50 *кг* волокна из полиэтилентерефталата (II); т-ра поднимается в течение 15—20 мин. до 130°. Затем в автоклав (без снижения давления) подается 2,5 *кг* *о*-толуидида β-оксинафтойной к-ты, предварительно превращенного в пасту с 60% денатурированного спирта и 1 *кг* NaOH, уд. в. 1,332 (III), pH ванны 9,8. Т-ра 130° поддерживается еще в течение 30 мин., а затем добавляют 3 *кг* ацетохинона диазочерного N, предварительно превращенного в пасту с 1,5 *кг* оксиэтиламида сульфированных жирных к-т и 15 *л* воды при 60°. Суспензия добавляется в течение 30 мин., а затем нагревание продолжается еще 1 час при 130°. После этого р-р удаляют из автоклава, волокно промывают и обрабатывают во второй ванне, содержащей 3,2 *кг* $NaNO_2$, 4 *кг* HCl, уд. в. 1,162, и 0,16 *кг* I. Т-ру постепенно поднимают с 20° в течение 30 мин. до 85° и при этой т-ре держат еще 30 мин.; затем сливают р-р и товар обрабатывают 30 мин. при 70° р-ром, содержащим в 800 *л* 4,8 *кг* III, 1,6 *кг* $Na_2S_2O_4$ (IV) и 1,6 *кг* продукта конденсации окиси этилена с высшим жирным спиртом (V). После промывки и сушки получают черную с синеватым оттенком окраску, прочную к трению и не сублимирующуюся. В других примерах приведено: 2. Крашение 40 *кг* II при добавлении при 100° 2 *кг* Na-производного диметокси-2.5-анилида β-оксинафтойной к-ты, превращенного в пасту, как указано выше. Т-ру затем поднимают в течение 30 мин. до 120° и обработку производят 30 мин. при этой т-ре и pH 10. Затем при той же т-ре добавляют 2,0 *кг* *м*-нитро-*о*-толуидина в течение 40 мин., а затем обрабатывают еще 1 ч. 10 м. После прополаскивания диазотируют, как указано выше, а затем обрабатывают после прополаскивания в ванне, содержащей на 800 *л* 0,4 *кг* NaOH, 0,6 *кг* IV и 0,6 *кг* V. Получают яркую красную окраску отличной прочности. 3. Крашение 100 *кг* II при добавлении превращенных в пасту, как указано выше, 2 *кг* хлор-4-*о*-толуидида β-окси-нафтойной к-ты и 2 *кг* *п*-хлор-*о*-нитроанилина. Т-ру поднимают в течение часа до 120° и красят при этой т-ре еще 1 час. После диазотирования во второй ванне товар обрабатывают в 800 *л* р-ра, содержащего 1,6 *кг* III, 1,6 *кг* IV и 1,6 *кг* Сунаптоля О. Получают яркую алую окраску отличной прочности. И. Фодиман

72750 П. **Новые композиции для печатания текстильных материалов. П т и к о л а, С ю р о, Б л ю м** (Nouvelles préparations pour l'impression des matières textiles. P e t i t c o l a s P i e r r e, S u r e a u R o b e r t, B l u m J u l i e t t e) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1122460, 7.09.56

Металлсодержащие (I) комплексные соединения азокрасителей строения: $2,4(OH)_2C_6H_3N{=}NC_6H_4X$, где X — OH или COOH, а бензольное ядро, содержащее группу X, может быть соединено с другим бензольным ядром или замещено группами, не придающими растворимости, смешивают с диазоаминосоединениями, полученными конденсацией диазо- и тетразопроизводных аминов, не содержащих групп, придающих растворимость, с производными антраниловой к-ты строения *о*-$COOHC_6H_4NH$—X, в которой бензольное ядро может быть замещено, а X представляет собой любой заместитель. I получают р-цией красителей с солью или гидроокисью металла с атомным номером 24—29 в присутствии амина или органич. амида. Смеси применяются для печатания целлюлозных материалов с последующим проявлением в нейтр. среде. П р и м е р ы. 1. 46 ч. триокси-2,2′,4-азобензола (II) или 53 ч. хлор-5-триокси-2,2′;4-азобензола (III) или 55 ч. нитро-4-триокси-2′,2′,4-азобензола (IV) растворяют на холоду в 200 ч. воды и 60 ч. 10 н. NaOH (V). 57 ч. (100%) кристаллич. $CoSO_4$ (VI) растворяют при 50—60° в 120 ч. воды и 80 ч. (по объему) моноэтаноламина (VII), и полученную смесь добавляют в р-р красителя; перемешивают в течение 1 часа и добавлением 120 ч. (по объему) 10 н. HCl (VIII) осаждают комплексное соединение красителя; фильтруют, промывают холодной водой и сушат в вакууме при умеренной т-ре. 12 ч. комплекса смешивают с 48 ч. диазоаминосоединения, полученного р-цией диазо-*п*-хлор-*о*-аминоанизола с антранилглицином (IX) (32% основания мол. в. 157). Смесь превращают в пасту обработкой 15 ч. NaOH, уд. в. 1,332, 50 ч. C_2H_5OH и разбавляют прибавлением 315 ч. теплой воды. Добавлением к р-ру 550 ч. крахмально-трагантной загустки и 10 ч. 7,5%-ного р-ра Na_2CrO_4 получают печатную краску; напечатанную этой краской целлюлозную ткань сушат, запаривают в нейтр. зрельнике 4—5 мин. при обыкновенном давл., мылуют, прополаскивают и сушат, получают в случае II и III коричневые, а в случае IV — коричневато-черные окраски. 2. 55 ч. $CuSO_4$ кристаллич. растворяют в 150 ч. горячей воды и 110 ч. (по объему) VII и добавляют к р-ру 46 ч. II; размешивают 1/4 ч. при 60—70°, охлаждают и осаждают 160 ч. 10 н. VIII. Оставляют на 24 часа, фильтруют и сушат. Остальные операции проводят, как указано в примере (1). Получают коричневые окраски более желтого оттенка. 3. К р-ру II прибавляют комплексное соединение из 57 ч. VI, растворенных в 120 ч. воды и 62 ч. формамида, нагревают в течение 1/4 часа при 60—70°. При дальнейшей обработке и применения по примеру (1) получают одинаковый результат. 4. К р-ру 57 ч. (VI) в 120 ч. воды добавляют при 70° 144 ч. диэтаноламина, или 98 ч. (по объему) диэтилэтаноламина, или 160 ч. циклогексиламина, или 108 ч. пиридина. При этом не образуется водорастворимых комплексов. Суспензию добавляют к р-ру красителя II и нагревают в течение 1 часа при 70°. 5. Применяют диазоаминосоединение из: а) 66 ч. соединения, полученного р-цией диазо-хлор-5-метил-2-анилина (XI) с дихлорантранилглицином (21,4% основания с мол. в. 141,5), или б) 72 ч. соединения диазо XI с IX (19,6% основания мол. в. 141,5, или в) 85 ч. соединения из диазо-хлор-2-бензоиламино-4-метокси-5-анилина с (IX) — 32,6% основания мол. в. 276,5, или г) 48,5 ч. соединения диазо-хлор-4-метил-2-анилина и (IX) — 19,6% основания мол. в. 141,5, или д) 59 ч. соединения диазо-метокси-2-бензоиламино-4-метил-5-анилина и (IX) — 43,2% основания мол. в. 256, или е) 49 ч. соединения диазодианизидина и (IX) — 28,8% основания мол. в. 244, или ж) 49 ч. соединения диазо-диметилсульфамидо-5-метил-2-анилина и оксиэтилантраниловой к-ты (43,6% основания мол. в. 214). И. Фодиман

72751 П. Печатание ацетилцеллюлозы. Мицуи Таданао, Осио Йодзо [Префектура Канагава]. Японск. пат. 4791, 12.07.55

Патентуется способ печатания ацетилцеллюлозы, тканых и вязаных изделий из ацетилцеллюлозы или смесей ее с другими волокнами, отличающийся тем, что оно ведется в присутствии органич. оснований (мочевина, тиомочевина, карбамидные или меламиновые смолы или их производные) и роданатов. Могут применяться кислотные, прямые, основные, кубовые и нерастворимые азокрасители, образующиеся на волокне. Пример. На ткань наносится печатная краска состава: кислотный краситель, CH_3COOH лед. 23 *мл*, мочевина 10 *г*, NH_4CNS 6 *г*, вода 63 *мл*, карбоксиметилцеллюлоза 5 *г*. Набитая ткань сушится при 40—50°, промывается водой, мылуется 10 мин. при 50—60° в 2%-ном р-ре марсельского мыла, промывается и сушится. А. Фрадкин

72752 П. Способ получения на ткани художественных многоцветных набивок ограниченной площади и материалы, полученные по этому способу (Procédé pour l'obtention d'impressions multicolores, à caractère artistique de surfaces limitées, sur des tissus et les produits obtenus par ce procédé) [Neyret Frères et Cie]. Франц. пат. 1123151, 18.09.56

Ткани, предназначенные для нанесения художественных репродукций, предварительно пропитываются пластич. массой или каучуком, а затем разрезаются на куски по размерам репродукции. И. Фодиман

72753 П. Способ получения рисунка на ваточном холсте. Фейндел (Means for design coloring of fabric webs. Feindel George P.) [Rock Hill Printing & Finishing Co.]. Пат. США 2752881, 3.07.56

Описывается способ получения тисненного цветного рисунка с белым узором на ваточном холсте: холст пропускается в жало прижатых друг к другу валов. Верхний вал — металлический с рельефным рисунком, нижний — упругий, служит опорой для верхнего тиснильного вала. По выходе холста из жала валов на выпуклую поверхность рисунка наносится краска печатным валом, имеющим углубленную гравюру в виде узора. Печатный вал при этом прижимается к нижнему валу, на котором лежит холст. Выпуклый рисунок покрывается краской за исключением мест, где печатный вал имеет углубленную в виде узора гравюру. В результате на холсте образуется рельефный цветной рисунок с белым узором. К патенту приложены схемы приспособления для осуществления способа. Н. Цветков

72754 П. Способ улучшения качества волокна из поливинилового спирта. Кирю Танса. Японск. пат. 1996, 24.03.55

Способ водоупорной и безусадочной отделки и повышения термостойкости, отличающийся тем, что волокна или ткань обрабатывают катионактивным (напр., $C_{18}H_{37}CONHCH_2N(CH_3)_2HCl$) (I) или неионогенным поверхностноактивным в-вом [напр., $C_{16}H_{33}$-$CH_2COO(CH_2CH_2O)_6H$] (II) отдельно или вместе с $(CH_3)_2SiCl_2$ (III), а затем подвергают термообработке в течение 2—3 мин. при 165°. Пример. Р-р № 1: 40 *г* I растворяют в 240 *мл* теплой (60°) воды, охлаждают до 15°, добавляют 55 *мл* III и доводят объем до 1 *л*. Р-р № 2; 45 *г* II растворяют в 400 *мл* теплой воды (60°), охлаждают до 15°, добавляют 55 *мл* III и доводят до 1 *л*. Р-р № 3: 25 *г* I растворяют в 150 *мл* теплой воды (60°) и охлаждают до 15°, в другом стакане растворяют 15 *г* II в 90 *мл* теплой воды, охлаждают до 15°. Смешивают содержимое обоих стаканов и добавляют 55 *мл* III и воды до 1 *л*. Отбеленное или окрашенное волокно пропитывают одним из р-ров № 1 или 2 или 3, отжимают до 60% содержания влаги, сушат 15—20 мин. при 70° и подвергают термообработке в течение 5 мин. при 165 ±2°. Ким Хван

72755 П. Способ отделки окрашенных тканей из волокон природной или регенерированной целлюлозы. Рюменс, Федеркиль (Verfahren zum Veredeln von gefärbten Geweben aus Fasern auf Basis von nativer oder regenerierter Cellulose. Rümens Wilhelm, Federkiel Wilhelm) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1007287, 10.10.57

В развитие пат. 936028 (см. РЖХим, 1957, 28327) патентуется способ отделки тканей р-рами, содержащими предконденсаты в-в, образующих аминопласты, нитратсодержащие катализаторы отверждения и алифатич. нитрилы по крайней мере с одной основной группой в молекуле, отличающийся тем, что применяемые р-ры дополнительно содержат аппретирующие, гидрофобирующие в-ва и мягчители. Пример. Вискозную ткань окрашивают 2% тетразокрасителя [аминобензол-2,4-дисульфокислота → α-нафтиламин → → α-нафтиламин-7-сульфокислота → 2-фениламино-5-оксинафталин-7-сульфокислота] и обрабатывают в ванне, содержащей в 1 *л* 90 *г* триметилолмеламина, 40 *г* Al_2O_3-парафиновой эмульсии, 2 *г* NH_4NO_3 и 15 *г* N-циклогексиламинопропионитрила. Ткань отжимают до 100% влажности, сушат при 80° и нагревают 5 мин. при 130°. О. Славина

72756 П. Паста для водоупорной отделки искусственного волокна. Хитоцуги Эйити [Нихон Кэйсо Дзюси Кабусики Кайся]. Японск. пат. 547, 29.01.55

Патентуется паста, представляющая собой смесь кремнеорганических соединений с катионактивными в-вами, пиридином (и его гомологами). Пример. Смесь 2 ч. $CH_3(C_2H_5)_2SiCl_2$ с 1 ч. $SiCl_4$ подвергают гидролизу; полученную смолу растворяют в толуоле и добавляют в кол-ве 0,5 ч. (на 1 ч. смолы) C_5H_5N-$(C_{10}H_{21})Br$. Полученную пасту разбавляют водой до содержания 40% смолы, р-р разбавляют 20-кратным кол-вом воды. Ткань пропитывают этим р-ром, отжимают до 100% привеса и подвергают термообработке сначала при 100° в течение 30 мин., а затем при 150° в течение 10 мин. Ким Хван

72757 П. Способ водоупорного аппретирования ткани «вуаль» и растворы, пригодные для этой цели (Procédé d'apprêt hydrofuge pour tissus «voile» et bain pour sa mise en oeuvre) [Ets Chatelard Père et Fils]. Франц. пат. 1123192, 18.09.56

Способ гидрофобирования применяемой для занавесей ткани из ацетатного шелка, отличающийся тем, что ткань пропитывается продуктом на основе силиконов (I), образующим изолирующую пленку. Для пропитки применяется ванна, содержащая I, продукт р-ции формальдегида (II) и мочевины (III), аммиак (IV) и катализатор (V). Пример. 20% I, известного под названием «Норан 4 стар», растворяют при перемешивании в воде при 30°; к р-ру добавляют 20% продукта конденсации 400 *кг* 40%-ного II и 200 *кг* технич. III (pH 8—8,5), доведенного водой до 1200 *л*, затем добавляют 1% IV и 2% V, известного под названием «катализатор К». Полученной однородной смесью плюсуют ткань со скоростью 20 *м/мин* до привеса в 100%, сушат и полимеризуют в течение 1 мин. при 175°. И. Фодиман

72758 П. Состав для металлического покрытия ткани и метод его получения. Эйвери (Metal — coated cloth and composition and method for making the same. Avery Charles C.) [The Cravenette Co.] Пат. США 2767104, 16.10.56

Водоотталкивающий состав для покрытия ткани содержит: водн. дисперсию смеси полиамидной смолы (I) (или сополимера дилинолевой и трилинолевой к-т

с этилендиамином — II) и парафиновой эмульсией соли Zr (III), чешуйки или пудру металлич. Al (IV), в соотношениях 5,98—6,41% смолы, 9—11% (III) и 1,5—1,75% IV; после нанесения указанного состава ткань подвергается термообработке при 127—138° в течение 3—5 мин. Пример. К нагретой до 37,8° воде добавляют водн. суспензию II, полученного нагреванием дилинолевой и трилинолевой к-т до 120° при перемешивании под вакуумом, и затем в течение 15 мин. при 200° соответствующее кол-во II, нагревают, при этом т-ра не должна превышать 100°, затем в течение 4 час. при постоянном токе т-ра смеси поддерживается в пределах 200°. К указанной суспензии II добавляется III. Полученная смесь упаковывается в барабаны. Перед употреблением к ней добавляется IV. И. Фодиман

72759 П. **Способ производства водоупорных и воздухопроницаемых тканей. Петьо** (Procédé de fabrication de tissu imperméable à l'eau et perméable à l'air. Petiau, Chevillard Marie-Louise, neé). Франц. пат. 1123290, 19.09.56

На ткань накладываются полоски пленки из пластич. масс и припаиваются электрич. током высокого напряжения. И. Фодиман

72760 П. **Способ обработки протравой искусственных белковых волокон** (Behandling av kunstige proteintråder og-fibre i beisebad) [American Patents Corp.]. Норв. пат. 89050, 8.04.57

Волокна, полученные прядением белковых р-ров, перед отверждением протравливают в солянокислой ванне, текущей противотоком, при т-ре > 18°, напр. 35—55° или 45—90°. Волокна можно проводить последовательно через несколько ванн с постоянно повышающейся т-рой. Волокна вытягивают и направляют в натянутом состоянии на резку на штапель, причем вытяжку делают либо во время пропуска через ванну (если нужно вытягивают еще раз после ванны), либо проводят через ванну в натянутом состоянии или свободным жгутом и вытягивают после ванны. Для получения извитого волокна резку на штапель производят при вытяжке волокна. Пример. Жгут пропускают под натяжением через ванну, содержащую в *г*: NaCl 170—220; $Al_2(SO_4)_3$ 60—100; 100%-ной H_2SO_4 6—10; т-ра ванны при входе (выходе жгута) 55—60°; выходе (входе жгута) 34—45°. Преимущество описанного способа состоит в повышении прочности волокна и уменьшении угара при чесании. К. Герцфельд

72761 П. **Приспособление для нанесения на ваточный холст порошкообразной смолы. Ланг, Бартель, Ладевиг, Рейхельт** (Vorrichtung zur Herstellung harzgepuderter Faservliese. Lang Kurt, Barthel Wolfgang, Ladewig Wilhelm, Reichelt Werner). Пат. ГДР 13125, 25.04.57

Приспособление (II) для равномерного нанесения смолы между отдельными слоями волокон, образующих ваточный холст, устанавливается над чесальной машиной в поперечном направлении к движению холста; в верхней части П расположен ящик, в который загружается порошкообразная смола, а в нижней части, куда поступает смола, имеется мешалка с упругими скребками, эксцентрично установленными ко дну П. При вращении мешалки порошок смолы, прижимаясь к частично перекрытому перфорированному дну, выбрасывается скребками из его отверстий на холст в виде равномерной струи. К патенту приложены схемы приспособления. Н. Цветков

72762 П. **Способ производства нетканых текстильных изделий** (Procédé de fabrication d'articles textiles non tissés) [Francois Sommer]. Франц. пат. 1129705, 24.01.57

Слои текстильных волокон перекладываются слоями термопластич. или термореактивных в-в и подвергаются нагреванию, давлению или другому способу обработки. И. Фодиман

72763 П. **Способ получения связующего на основе водорастворимой фенолформальдегидной смолы для минеральной шерсти и других минеральных волокон. Викке** (Procédé de préparation d'un liant à base de résine phénol-formaldéhyde soluble dans l'eau, pour la laine minérale et autres fibres minérales. Wicke Heinz) [Algemeene Kunstvezel Maatschappij N. V.]. Швейц. пат. 316167, 15.11.56

Фенолформальдегидные смолы, растворимые в воде, содержат щелочи, вследствие чего разрушают минер. (напр., стеклянные) волокна. Рекомендуется применять водорастворимые фенолформальдегидные смолы, нейтрализованные аммиачным р-ром соли аммония, напр. соли минер. или органич. к-ты. Нейтрализованные р-ры устойчивы в течение многих дней. Для нейтр-ции можно брать избыток аммонийной соли, так как она уменьшает воспламеняемость смолы. О. Славина

См. также: Строение целлюлозы 72625, 72629, 72635. Строение белков 27091Бх, 27117Бх. Новые волокна и их св-ва 72610. Придание инсектицидных св-в 71813, 71816. Очистка сточных вод 71279

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

72764. **Консервирование шкур в тузлуках повышенного удельного веса. Анфимов А., Лейтес В., Смольский М.**, Мясная индустрия СССР, 1958, № 1, 15—17

Проведены опыты тузлукования шкур крупного рогатого скота в р-рах повышенного уд. веса. Консервирование шкур в насыщ. р-рах NaCl с добавлением сульфата аммония-натрия усиливает обезвоживание шкур, что позволяет отказаться от 48-часовой подсолки их врасстил. В опытных тузлуках и шкурах содержание микрофлоры значительно меньше, чем в контрольных. О. М.

72765. **Изучение процесса тузлукования шкур крупного рогатого скота в зависимости от температуры рассола. Одинокова Т. А., Радченко А. С., Шинкевич Н. Н.**, Сб. студ. работ Моск. технол. ин-т мясн. и молочн. пром-сти, 1958, вып. 5, 21—22

Изучено изменение кол-ва NaCl и влаги в шкурах в процессе тузлукования при различных т-рах (20, 40 60°). Наиболее приемлемой является т-ра 40°, при которой процесс тузлукования ускоряется в ~ 1,5 раза по сравнению с тузлукованием при 20°. О. М

72766. **Маскировка растворов сульфата циркония. Ранганатхан, Рид** (The masking of zirconium sulphate solutions. Ranganathan T. S., Reed R.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1958, **42**, № 2, 59—62 (англ.)

Исследовано влияние ряда органич. к-т и солей на точку помутнения солей Zr. Для опытов был приготовлен р-р соединений Zr (1% ZrO_2) 25% основности. Маскирующие соли добавляли в кол-ве 1 моля на 1 моль ZrO_2. Р-р выдерживали 48 час. до определения точки помутнения добавлением 0,5 н. NaOH. Установлено, что pH точки помутнения р-ра без маскирующих солей равен 2,35; с ацетатом 2,70; с формиатом 2,85; с лактатом 5,70; с гликолятом 11,40. При прибавлении цитрата или глюконата Zr щелочью не осаждается. При прибавлении даже $^1/_4$ моля цитрата точка помут-

нения повышается до pH 5,8. Наибольшей маскирующей способностью обладают соли оксикислот. С. Б.

72767. Физико-химические исследования шкур морских животных и кож из них. XIV. Разрушение краснодубной кожи из шкуры акулы под действием HCl. **Такахаси** (Takahashi Toyo-o), Нихон суйсан гаккайси Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1955, **20**, № 12, 1118—1124 (японск.; рез. англ.)

Обработка краснодубной кожи из шкуры акулы 10%-ным р-ром HCl 30 мин. при 40—50° (для удаления шипов) не всегда влияет на внешний вид кожи, но неизменно снижает ее гидротермич. устойчивость. Снижение последней зависит от условий дубления и кислотной обработки. При обработке кожи к к-те добавляют NaCl для увеличения стабильности, что не предохраняет ее от снижения гидротермич. устойчивости. После нейтр-ции кожи, обработанной HCl, и дополнительного короткого дубления наблюдается повышение гидротермич. устойчивости и содержания в ней связанных таннидов. Сообщение XIII см. РЖХим, 1958, 42058. М. Люксембург

72768. Нерастворимость химически несвязанных волокнами дермы таннидов в процессе растительного дубления подошвенных кож. **Алекса, Струб, Ярошинская-Драбик, Мага** (Asupra insolubilizării taninului nefixat chimic de către fibra dermică în tanajul vegetal al pieilor pentru talpă. Alexa Gh., Strub Const., Iaroşinschi-Drabic Irina, Maga Cornelia), Studii şi cercetări chim., 1957, 5, № 2, 253—265 (рум.; рез. русск., франц.)

Изучались условия превращения хим. несвязанных дермой таннидов (Т) в нерастворимое состояние путем додубливания подошвенных кож растительным дубильным экстрактом (ДЭ) с последующей обработкой р-ром формальдегида (I). При этом нерастворимые Т сохраняют способность реагировать во времени с волокнами дермы и после того, как процесс дубления считается законченным. Пробы подошвенной кожи, дубленные различными смесями ДЭ из квебрахо, валонеи, ели и дубовой древесины, додубливали ДЭ из еловой и дубовой коры и после слабой промывки обрабатывали разб. р-ром I (30%-ный, в кол-ве 1% от веса кожи). Содержание общих растворимых в недодубленных пробах кож составляло 25,98—33,50%, после додубливания 7,75—12,88%. Удлинение додубленных кож составляло 20—33 *мм*, предел прочности при растяжении 1,88—2,88 *кг/см*², влагоемкость, через 2 часа 29,98—41,37%, через 24 часа 37,54—46,02%, водопроницаемость — время увлажнения (для большинства проб) 24 часа, время появления первой капли 24 часа. Г. Маркус

72769. Дубление кожи. **Корреаль** (Planta de tratamiento-tipo aconsejable para los residuos de una curtiduría que los descargue al Rio Bogotá. Correal Hernando), Ingenieria y arquit., 1957, **12**, № 136, 19—24, 26—30, 32, 34, 36—38 (исп.)

72770. Применение кукурузного масла для жирования кож. **Метелкин А. И., Семенова В. Н.,** Легкая пром-сть, 1958, № 1, 33

При жировании кож вместо касторового масла можно использовать кукурузное масло (КМ), получаемое прессованием или экстрагированием отходов переработки кукурузы на крупяные и другие продукты. Жирующие свойства КМ (сульфированного и несульфированного) проверяли в полупроизводственных условиях на опойке, выростке и козлине. Готовые опытные кожи по органолептич. признакам и по интенсивности окраски не отличались от контрольных кож, жированных по единой методике. Для жирования кож рекомендуются следующие рецепты: 1) сульфированного КМ 60 ч., КМ 20 ч., рыбьего жира 20 ч.; 2) сульфированного КМ 60 ч., КМ 20 ч., мыла «Монополь» 20 ч. О. М.

72771. Гладкая хромовая кожа. **Рём** (Glattes Box. Röhm H.), Leder, 1957, **8**, № 11, 274—277 (нем.)

Кожа с шлифованным лицом находит все возрастающее применение, поэтому кожевники должны обратить серьезное внимание на процесс изготовления такой кожи, особенно на додубливание растительными дубителями и синтанами и на жирование. Рекомендуется дополнительная поджировка эмульсией жира. Сушка кож наклеиванием на гладкую поверхность позволяет лучше производить пемзование и шлифование лицевого слоя. Лицевой слой надо шлифовать 2 раза: грубой наждачной бумагой и затем уже более мелкой. Кожу хорошо обрабатывают на щеточной машине для избавления от кожевенной пыли. Влажность кож при отделке должна быть как можно меньше, чтобы кожа имела плотный и хороший лицевой слой. Ломкость лицевого слоя и эластичность кожи зависят от толщины покрывной пленки, поэтому лучше наносить несколько раз тонкие слои покрывной пленки, чем сразу толстый слой. Выбор пигментов и их размол также влияют на ломкость лицевого слоя, лучше всего пользоваться неорганич. пигментами (окислами железа и других металлов). При отделке под прессом или на гладильной машине рекомендуется более высокая т-ра и давление, но короткий период обработки. Перед нанесением покрывной пленки кожу красят анилиновыми красителями с помощью распылителя. Грунт втирают щеткой в кожу, затем кожу утюжат. Наносят несколько слоев покрывной краски щеткой или распылителем. Качество казеиновой пленки улучшается при добавлении полимеризующихся в-в и пластификаторов. Конечная аппретурная пленка должна состоять из эмульсии лака, сообщающей коже блеск, либо из белкового глянца. Д. Горин

72772. Получение лаковых кож покрытием спилка поливинилхлоридным лаком. **Копыл А. Н., Лифшиц И. Д., Шувалова Л. С.,** Легкая пром-сть, 1958, № 1, 20—21

Разработана методика произ-ва лаковых кож нанесением поливинилхлоридной пленки на кожевенный спилок. Наилучшая адгезия лицевой пленки к спилку обеспечивается при помощи р-ра перхлорвинила. Подобран ассортимент термоустойчивых пигментов для получения лаков различных расцветок. Лицевая пленка имеет удовлетворительные органолептич. и физ.-мех. свойства, морозостойкость лакового покрытия находится в пределах от —15 до —25°. О. М.

72773. Способы производства кожи с окраской золотого и серебряного цвета.— Чжунго цингун-е, 1958, № 2, 28—29 (кит.)

72774. Исследования в области окислительного крашения меха. II. **Бруггер, Париш** (Szőrmék oxidációs színezésével kapcsolatos vizsgálatok II. Brugger Frigyes, Páris László), Bőr-és cipőtechn., 1957, 7, № 5—6, 121—123 (венг.)

Изучалось изменение конц-ии бихромата (I), rH и pH протравной и красильной ванн. Установлено, что при соответствующей регулировке подачи к-ты расход I можно уменьшить на 50%. Конц-ия I и pH протравной ванны изменяются в одном и том же направлении. В первые 3 часа связывается 90% всего I; это позволяет снизить продолжительность протравы (до 3 час.). Кривые зависимости rH от времени проходят при 70—100 мин. через минимум; это определяет миним. продолжительность крашения — 2 часа (практически 3—5 час.). Часть I см. РЖХим, 1958, 34826. С. Розенфельд

72775. Применение спектрофотометрии в изучении кожи. Часть VIII. Исследование хромовых комплексов с неорганическими кислотами и солями. **Рамасвами, Наюдамма** (Spectrophotometry in leather research. Part VIII. Investigation of chro-

me complexes with inorganic acids and salts. Ramaswamy D., Nayudamma Y.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1957, 4, № 2, 37—44 (англ.)

Характер комплексования основных солей Cr с различными неорганич. солями и к-тами изучался спектрофотометрич. методом в УФ-свете. Для этого был приготовлен р-р сульфата Cr (I) 33,5% основности, свободный от нейтр. солей. Из неорганич. солей были исследованы: Na_2SO_4, NaCl, Na_2SO_3, Na_2SiO_3, тиоцианат, NaF и калгон; из к-т — борная и фосфорная. Сульфат, хлорид и силикат натрия, а также борная к-та не образуют комплексы с I. Неорганич. в-ва, образующие комплексы с I, могут быть подразделены на две группы: сульфит натрия и тиоцианат дают максимум, фторид и калгон дают минимум на кривой сорбции. Причину этих различий можно объяснить различной комплексной активностью в-в и вследствие этого различным характером образованных комплексов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 76107. С. Бреслер

72776. **Поправка к статье: Якадин А. И. «Влияние качества воды на выход таннидов и качество дубильного экстракта».** Легкая пром-сть, 1957, № 12, 53 См. РЖХим, 1958, 13351

72777 К. **Технология кожи (дубление и обработка кожи). Вукадинович** (Tehnologija kože. (Štava i prerada koža). Vukadinović Milutin. Beograd, «Tehnička knjiga», 1957, 220 s., il) (сербохорв.)

72778 П. **Способ производства импрегнированных битумами кож. Мёлер** (Verfahren zur Herstellung von mit Bitumen imprägnierten Ledern. Möhler Ernst). Пат. ФРГ 932447, 7.02.57

Кожи квасцового дубления импрегнируют эмульсиями битуминозных материалов при 45°. Пример. Выдубленный квасцами опоек после сушки и мятья обрабатывают битумной эмульсией. Смесь 80 ч. каменноугольной смолы, 15 ч. каменноугольного пека и 5 ч. нефтяного асфальта (т. размягч. 45°) эмульгируют с 40% воды с применением соответствующего эмульгатора, напр. олеинокислого магния. Кожу обрабатывают этой эмульсией при 20° в течение 8 дней. И. Этингоф

72779 П. **Способ получения катионных дубителей в форме водорастворимых смол. Кюнцель, Розенбуш** (Verfahren zur Herstellung rein kationischer Gerbstoffe in Form wasserlöslicher Harze. Küntzel Adolf, Rosenbusch Kurt) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 952384, 15.11.56

Катионные дубители в форме водорастворимых смол получают конденсацией солей ароматич. аминов с параформальдегидом в высококипящем р-рителе при т-ре > 100°. Пример. 130 *г* солянокислого анилина нагревают с 50 *г* глицерина в гомог. сплаве при 150°, затем добавляют 30 *г* параформальдегида при т-ре, не превышающей 70°. Масса превращается в темно-красный сплав, который при остывании затвердевает и легко растворяется в воде, со щелочью образует нерастворимый осадок. Р-ром, содержащим 15% этого дубителя (от веса пикелеванного голья), можно дубить пикелеванное голье по схеме дубления солями хрома, т. е. с постепенным повышением адстрингентности при помощи содового р-ра. Наличие свободных аминогрупп в коже можно использовать для крашения путем диазотирования. П. Френкель

72780 П. **Превращение коры под действием щелочи. Фарбер** (Alkali conversion of bark. Farber Eduard) [Union Lumber Co.]. Пат. США 2744024, 1.05.56

Для превращения коры (К) различных пород древесины в растворимые в воде термопластич. продукты сухую мелко измельченную (до величины частиц 2,5—6,3 *мм*) К нагревают с сухой едкой щелочью (напр., NaOH) до 100—150° (предпочтительно до 120—140°) в течение 5—30 мин. Получают хрупкий продукт, не имеющий волокнистой структуры, растворимый в воде с красновато-бурым цветом. Р-р имеет щел. р-цию, не изменяется при нейтр-ции. При подкислении до pH < 4 или 5 выпадает темно-бурый осадок. Низкомолекулярные органич. к-ты (уксусная, щавелевая) образуются в кол-ве 5—10 ч. на каждые 100 ч. продукта взаимодействия К и щелочи. При нагревании берут 1—10 ч. (оптимально 2—5 ч.) щелочи на каждые 10 вес. ч. К. Влажность К не должна быть выше соответствующей относительной влажности окружающего воздуха. При большей влажности К подсушивают. Продукт превращения К используют как дубитель, для осаждения белков, для снижения вязкости тиксотропных глинистых суспензий, в качестве эмульгатора и диспергирующего средства. А. З.

72781 П. **Способ получения хромовой протравы для фиксирования хромирующихся красителей. Эрдкамп** (Verfahren zur Herstellung einer Chrombeize zur Fixierung von Chromfarbstoffen auf Textilien. Erdkamp Alfons). Пат. ФРГ 963863, 16.05.57

Предложен способ получения хромовой протравы для фиксирования хромирующихся красителей на текстильных изделиях из отходов хромовых кож, которые обычно сжигаются или идут на приготовление клея. 100 ч. отходов в виде лоскута обрабатывают ~ 20 ч. смеси уксусной и муравьиной к-т в соотношении 8 : 1. После обработки отходов насыщенный солями хрома р-р фильтруют и употребляют как протраву, либо предварительно стабилизируют. Протрава не разрушает изделия вследствие наличия уксуснокислого и муравьинокислого хрома и аминокислот. Применение этой протравы улучшает светопрочность и цвет окрашенных тканей. Д. Горин

См. также: Чистота желатины как белка 27106Бх. Негомогенность α-казеина 27108Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Ю. С. Липатов*

72782. **Свойства высокополимеров в связи с их структурой. Хаггинс** (Properties of high polymers in relation to their structures. Huggins Maurice L.), Кагаку, 1958, янв., прилож. № 4, 140—145 (англ.)

Лекция. Рассмотрена связь жесткости молекул полимеров с потенциальным барьером, определяющим возможность изменения расстояния между соседними цепями, и свойства р-ров. Ю. Липатов

72783. **Внутреннее вращение в полимерных цепях и их физические свойства. VIII. Средняя оптическая анизотропия молекул линейных полимеров с асимметричными привесками. Готлиб Ю. Я.**, Ж. техн. физ., 1958, 28, № 4, 801—812

Произведен теоретич. расчет средней оптич. анизотропии гибкой цепной молекулы линейного полимера типа $(-CH_2-CHR-)_n$ с асимметричными группами CHR. Метод расчета, развитый автором ранее при-

менительно к цепям типа $(CH—CR_2)n$, обобщается на случай чередующихся CH_2- и CHR-групп. Рассматривается случай заторможенного внутреннего вращения, но делается предположение о независимости отдельных вращений. Окончательные результаты для оптич. анизотропии изо- и синдиотактич. полимеров приведены для цепей с валентным тетраэдрич. углом и при значениях углов поворотных изомеров 0°, ±120°. Оптич. анизотропия гибкой цепи выражается через поляризуемости и анизотропии отдельных связей (C—C, C—H и C—R) и через параметры заторможенного внутреннего вращения (через средний косинус η и средний синус ε угла заторможенного внутреннего вращения). При расчете предполагается справедливость валентно-оптич. схемы. Обсуждаются эксперим. данные по средней оптич. анизотропии поливинилхлорида. Наилучшее совпадение с экспериментом при значениях поляризуемостей мономерных звеньев, подсчитанных по валентно-оптич. схеме, получается при $\eta \approx 0{,}5$ и $\varepsilon \approx -0{,}4$. Часть VII см. РЖХим, 1958, [illegible].

Ю. Готлиб

72784. Рассеяние света и статистическая форма свободно протекаемых гибких линейных макромолекул. Петерлин, Хеллер, Накагаки (Light scattering and statistical shape of streaming freely flexible linear macromolecules. Peterlin Anton, Heller Wilfried, Nakagaki Masayuki), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 470—476 (англ.)

Предложена теория углового распределения интенсивности рассеяния неполяризованного света р-ром гибких полимерных молекул, свободно протекаемых для р-рителя. Используется гантельная модель, т. е. гидродинамич. сопротивление считается сосредоточенным на концах цепи. Решая ур-ние относительной диффузии концов цепи в потоке, авторы получают функцию распределения $\Phi(r)$ для расстояния r между концами цепи, из которой следует, что макромолекула в потоке обладает симметрией не сферы, а эллипсоида. Функции распределения $\Phi\ (r)$ для расстояний между любой парой атомов цепи находятся по аналогии с $\Phi(r)$. При помощи $\Phi_m(r)$ методом Дебая подсчитано угловое распределение интенсивности рассеяного света: $P(S) \approx 2\int_0 (1-u)\exp[-X(u+\zeta u^2)]du$, где $S = 2\sin(\theta/2)$, θ — угол рассеяния, $X = X_0\xi$, $X_0 = \varkappa^2 S^2 R^2/6$, $\varkappa = 2\pi/\lambda$, R — среднеквадратичное расстояние между концами цепи в отсутствие потока, $\xi = \{1 + [\beta^2 + \beta(1+\beta^2)^{1/2}\cos 2\varphi]\cdot\cos^2(\theta/2)\}/(1 + 2\beta^2/3)$, $\beta = (M/N_A\ kT)[\eta]\eta q$, M — мол. вес, N_A — число Авогадро, $[\eta]$ — характеристич. вязкость, η — вязкость р-рителя, q — градиент скорости потока, φ — угол между направлением наблюдения и направлением молекул, $\zeta = 2\beta^2/3P^{-1}$ при $\theta = 90°$ возрастает с ростом β при $\varphi = 0°$ и уменьшается при $\varphi = 90°$, так как молекула вытягивается в направлении, от которого отсчитывается угол φ. Оба эффекта резко возрастают с ростом X_0. При наблюдении под углом 90° к направлению потока P^{-1} уменьшается с ростом β. Фактор асимметрии $D_\theta(\beta)$ (отношение интенсивностей света, рассеянного под углами 60° и 120°) уменьшается с ростом β. Из эксперим. кривых $D\ (\beta)$ можно определить изменение размеров и формы молекулы под действием потока.

О. Птицын

72785. Метод светорассеяния для исследования растворов волокнообразующих полимеров. I — III. Хаяси (Hayasi Katuya), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1351—1363 (японск.)

72786. Оценка невозмущенных размеров полимерных молекул. Кригбаум (Estimating the unperturbed dimensions of polymer molecules. Krigbaum W. R.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 116, 213—[illegible] (англ.; рез. франц., нем.)

Полуэмпирич. соотношение (РЖХим, 1956, 43365) между характеристич. вязкостью р-ров полимеров $[\eta]$ и вторым вириальным коэф. A_2 применено к оценке невозмущенных размеров полимерных цепей на основании эксперим. данных, полученных в хороших р-рителях. Полуэмпирич. соотношение: $[\eta] - [\eta]_\theta = 5{,}0\cdot 10^{-3} A_2 M$ (M — мол. вес, $[\eta]_\theta$ — характеристич. вязкость в θ-точке) позволяет определить $[\eta]_\theta$, а следовательно, и величину $(\bar{L}_0^2/M)^{1/2}$, характеризующую гибкость цепи (L_0^2 — средний квадрат расстояния между концами цепи в идеальном р-рителе). Применение этого метода к эксперим. данным для полиизобутилена в циклогексане и полистирола в толуоле и бутаноне при 30° дало для этих полимеров значения $(L_0^2/M)^{1/2}\cdot 10^{10}$, равные соответственно 81 и 68 (литературные значения, полученные из измерений в θ-точке, равны соответственно 79,5 и 70). Метод применен к ряду высокоплавких кристаллизующихся полимеров, для которых данные в θ-точке отсутствуют. Получены следующие значения $(\bar{L}_0^2/M)^{1/2}\cdot 10^{10}$: найлон-6,6 112, полиэтилентерефталат 109, линейный полиэтилен 136, полиакрилонитрил 110, тринитроцеллюлоза 200. Для всех этих полимеров величина $\bar{L}_0^2/lL$(макс.) (L(макс.) — максим. длина модельной цепи, имеющей то же $\bar{L}_0^2$, что реальная цепь, и состоящей из сегментов с длиной и диаметром l) превосходит крит. значение 2,16, выше которого, согласно теории Флори, полимеры должны кристаллизоваться независимо от величины межмолекулярного взаимодействия.

О. Птицын

72787. Теория разбавленных растворов высокополимеров. Карпентер, Кригбаум (Theory of dilute high-polymer solutions. Carpenter D. K., Krigbaum W. R.), J. Chem. Phys., 1958, 28, № 3, 513—514 (англ.)

Указано, что теория второго вириального коэф. р-ров полимеров, предложенная ранее (РЖХим, 1957, 69032), приводит практически к тем же результатам, что теория Флори и Кригбаума (Flory P. J., Krigbaum W. R., J. Chem. Phys., 1950, 18, 1086), несмотря на то, что последняя теория заменяет истинное распределение сегментов относительно центра тяжести гауссовым и рассматривает только взаимодействие средних конфигураций, а первая свободна от этих предположений. Показано также, что тот же результат можно получить, заменяя макромолекулы эквивалентными сферами, равномерно заполненными сегментами (Flory P. J., J. Chem. Phys., 1945, 13, 453). Для приведения всех указанных теорий в согласие с опытом необходимо в 2—3 раза увеличить фактор, характеризующий число контактов между сегментами цепей. Авторы объясняют это тем, что существующие теории не учитывают связи сегментов в цепи.

О. Птицын

72788. Роль электростатических сил в поведении макромолекулярных веществ в водных растворах электролитов. Неэль (Rôle des forces électrostatiques dans le comportement des composés macromoléculaires dans les solutions électrolytiques aqueuses. Néel Jean), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 10, 768—775 (франц.)

На основе теории Дебая (Debye P., Z. phys. Chem., 1927, 130, 56) теоретически рассмотрено влияние вводимых в водн. р-р органич. полимера минер. солей на физ.-хим. характеристики этого р-ра. Рассмотрено изменение диэлектрич. констант при изменении мол. веса (M) полимера и связь величин теплот растворения полимера с его растворимостью в воде. Рассмот-

рено также влияние конц-ии вводимых в р-р солей на растворимость полимера с различным *M*. Экспериментально показано, что степень гидратации молекул поливинилового спирта (I) в воде зависит от природы вводимых солей и уменьшается с увеличением их конц-ии. Общий эффект обусловлен двумя противоположно действующими факторами: электрич. силой ионов, стремящихся перейти в фазу, обогащенную водой, и силами диффузии, стремящимися уравновесить конц-ии ионов в обеих фазах. Показано, что соли, изменяющие растворимость I в воде, по своему действию располагаются в лиотропный ряд. Это указывает на существование в тройной системе полимер — вода — электролит не только электростатич. сил, но и сил межмолекулярного взаимодействия различного характера типа сил Лондона. Н. Платэ

72789. **К определению молекулярного веса полиамидов путем измерений рассеяния света. Фендлер, Стюарт** (Zur Molekulargewichtsbestimmung an Polyamiden durch Lichtzerstreuungsmessungen. Fendler H. G., Stuart H. A.), Makromolek. Chem., 1958, **25**, № 3, 159—175 (нем., рез. англ.)

Исследовано рассеяние света (под углами 45°, 90° и 135°) и вязкость р-ра найлона-6 (перлона) (I) в водн. р-ре муравьиной к-ты (II). При конц-ии II 95% и выше наблюдается повышение η_{sp}/c при уменьшении *c*, обусловленное ионизацией амидогрупп, которая в 95 и 97,6%-ной к-те достигает соответственно 34 и 45%. Добавление в II натриевой соли муравьиной к-ты приводит к исчезновению этого эффекта. Для центрифугированных р-ров асимметрия светорассеяния велика и резко падает с ростом т-ры (от 20 до 80°), причем эффект в значительной степени является обратимым. Для р-ра, профильтрованного через очень тонкий фильтр, асимметрия мала и не зависит от т-ры. Авторы объясняют это образованием комплексов, обратимо диссоциирующихся при повышении т-ры и отфильтровывающихся при пропускании через тонкий фильтр. Пропущенные через фильтр р-ры использовались для определения мол. веса *M*. В водн. р-рах II кажущийся *M* I резко падает с уменьшением содержания воды, что объясняется увеличением упорядоченности молекул и сегментов в р-ре, ведущей к уменьшению интенсивности рассеяния. Увеличение содержания воды не позволяет измерить истинный *M*, так как при этом начинается ассоциация молекул. Аналогичное поведение имеет место и при добавлении в II вместо воды бутанона. Однако добавление в II натриевой соли муравьиной к-ты приводит к исчезновению этих эффектов; при конц-ии соли $> 6 \cdot 10^{-2}$ *н.* *M* достигает предельного значения $18 \cdot 10^3$. Кажущееся значение 2-го вириального коэф. во всех трех случаях имеет максимум при определенном содержании воды, бутанона или соли. О. Птицын

72790. **Влияние содержания ацетильных групп в ацетилцеллюлозе на свойства ее растворов. Харитонова В. П., Пакшвер А. Б.,** Коллоидн. ж., 1958, **20**, № 1, 110—117 (рез. англ.)

Изучены свойства р-ров ацетилцеллюлозы (I) в зависимости от содержания в ней связанной уксусной к-ты (II). Показано, что вязкость этих р-ров зависит от содержания II. Для исследованных р-ров определены степень асимметрии по Куну (*b*/*a*), среднеквадратичное расстояние $\sqrt{\overline{h^2}}$ по Флори и коэф. Хаггинса k^1. Измерены интегральные теплоты растворения I в муравьиной к-те, в пиридине и в ацетоне и показано, что они зависят от содержания ацетильных и гидроксильных групп в I и от природы р-рителя. Измерена мутность р-ров в р-рителях, различно сольватирующих полярные группы. Показано, что добавка дополнительных сольватирующих компонентов (вода) снижает мутность р-ров I. Мутность возрастает с увеличением в препарате I кол-ва фракции с низким содержанием ацетильных групп. В. Кабанов

72791. **Аномальное поведение растворов полимеров. II. Вязкость растворов каучука при высоких разбавлениях. Капур, Гундиа** (Anomalous behavior of polymer solutions. II. Viscosity behavior of rubber solutions at hign dilutions. Kapur S. L., Gundiah S.), J. Colloid Sci., 1958, **13**, № 2, 170—178 (англ.)

Измерения вязкости разб. р-ров каучука в различных р-рителях приводят авторов к заключению о том, что CCl_4 и другие хлорированные р-рители не являются пригодными для определения вязкости р-ров каучуков, так как в этих р-рителях протекают вторичные процессы, изменяющие структуру каучука. Аномальное повышение вязкости р-ров при очень больших разбавлениях объясняется растяжением и распутыванием цепей полимера. Эта аномалия исчезает, если р-р перед определением вязкости потрясти в течение определенного времени. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 27469. Ю. Липатов

72792. **Вязко-упругие свойства концентрированных растворов полимеров. Такэмура** (Viscoelastic properties of concentrated polymer solutions. Takemura Tetuo), J. Polymer Sci., 1958, **28**, № 116, 185—193 (англ.; рез. франц., нем.)

Предложена теория спектра времен релаксации конц. р-ров полимеров. Предполагается, что молекулы в конц. р-ре связаны межмолекулярными силами в рои, имеющие сеточную структуру. Отдельно рассмотрены релаксационные механизмы двух типов: колебания внутри роев и «межроевые» колебания. Первому механизму отвечают меньшие времена релаксации, спектр которых имеет форму клина, второму — большие времена со спектром в форме ящика. В разб. р-ре второй механизм отсутствует. Для первого механизма максим. время релаксации $\tau_{макс} \approx M^2$ (*M* — мол. вес), для второго $\tau_{макс} \approx M^3$; стационарные вязкости в разб. и конц. р-ре должны быть пропорциональны соответственно *M* и M^3 (опыт дает соответственно $M^{0,5-1,0}$ и $M^{3,4}$). Наличие второго релаксационного механизма приводит к отклонениям от универсальной приведенной кривой. Предсказываемые теорией отклонения от этой кривой совпадают с эксперим. результатами для полиизобутилена в декалине и др. О. Птицын

72793. **Измерения термодиффузии поливинилацетата в растворах. Коэффициент разделения поливинилацетата. Лангхаммер, Фёрстер** (Einige Messungen zur Thermodiffusion an Polyvinylacetat in Lösung — Entmischungskoeffizienten des Polyvinylacetats. Langhammer G., Förster H.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, **15**, № 1—6, 212—222 (нем.)

Исследована термодиффузия поливинилацетата в р-рах в толуоле, диоксане, хлороформе, этилацетате, изоамилацетате, метаноле и бензоле. Определены зависимости отношения разделения γ от времени термодиффузии при разных т-рах. Значение γ возрастает линейно с ростом разности т-р в термодиффузионной камере и с ростом конц-ии р-ра достигает постоянной величины. Эффект разделения увеличивается с ростом среднего мол. веса. Разделение в неполярных р-рителях протекает намного эффективнее, чем в полярных. На основании полученных данных рассчитаны коэф. Соре (коэф. разделения), которые также возрастают с ростом мол. веса. Исследована термодиффузия образцов поливинилацетата одинаковой характеристич. вязкости, но различной степени разветвления; показано, что эффект разделения выражен более заметно в случае разветвленных образцов. Ю. Липатов

72794. **Структура синтетических высокополимеров. Мак-Гру** (Structure of synthetic high polymers.

McGrew Frank C.), J. Chem. Educ., 1958, **35,** № 4, 178—186 (англ.)

Обзор. Библ. 67 назв.

72795. О теории ядерного магнитного резонанса в полимерах. Миякэ (On the theory of nuclear magnetic resonance in polymers. Miyake Akira), J. Polymer Sci., 1958, **28,** № 117, 476—480 (англ.)

При применении теории ядерного магнитного резонанса Бломбергена, Перселла и Паунда (Phys. Rew., 1948, **73,** 679) к полимерам следует учитывать броуновское движение полимерных цепей. Это движение вызывает флуктуации локального магнитного поля, создаваемого соседними парамагнитными ядрами в месте расположения данного ядра, а следовательно, вызывает изменение времени релаксации, которое учитывается введением функции распределения единичных времен корреляции. Произведен расчет этой функции для нормального случая, случая сильно суженной линии (высокая т-ра), а также для случая кристаллич. полимеров. Показано, что в кристаллич. полимерах могут быть разделены парамагнитные поглощения, обусловленные кристаллич. и аморфной частями. Следовательно, по виду резонансной кривой можно судить о степени кристалличности полимера. Э. Казбеков

72796. О рентгеновской характеристике целлюлозы. Эллефсен, Лунн, Тённесен, Эйен (Studies on cellulose characterization by means of X-ray methods. Ellefsen Ø., Lund E. Wang, Tønnesen B. Andvord, Øien K.), Norsk skogind., 1957, **11,** № 9, 349—355 (англ.)

Приведены примеры вычисления по методу авторов степени аморфности различных технич. целлюлозных материалов, которая определяется отношением ординат на кривых интенсивностей двух рентгенограмм (приведенных к тождественным условиям) исследуемого образца и образца, принятого за 100%-ную аморфную целлюлозу (целлюлозный материал, подвергнутый сухому размолу и представляющий собой предельное состояние неупорядоченности) (РЖХим, 1958, 45495). Обсуждена проблема устранения влияния ориентации на кривые интенсивности исследуемых образцов. О. Ив

72797. Структуры решеток с пространственными водородными мостиками и их превращения для полиамидов. Шмидт, Стюарт (Gitterstrukturen mit räumlichen Wasserstoffbrückensystemen und Gitterumwandlungen bei Polyamiden. Schmidt G. F., Stuart H. A.), Z. Naturforsch., 1958, **13a,** № 3, 222—225 (нем.)

Исследована структура решеток полиамидов в зависимости от условий кристаллизации. При кристаллизации из расплава найлона-8 образуется стабильная аномальная монокл. форма с периодами $a = b = 9{,}6$ А и $\gamma = 60°$ вследствие возникновения пространственной системы водородных мостиков между карбонильной и амидной группами соседних цепей, фиксирующих расстояние между цепями. Нормальная монокл. форма $a \neq b$ получается лишь при кристаллизации из р-ра. Высокотемпературная модификация-6,6, -8,10, -7 и -11 найлона является триклинной, но с одинаковым междуцепным расстоянием в двух направлениях (псевдогексагональная система), что снова указывает на наличие пространственной системы водородных мостиков. Обсуждены возможная схема возникновения и причины, обусловливающие стабильность такого рода пространственных сеток. О. Ив

72798. Рекристаллизация закаленного полиэтилена. Коллинс (Crystalline recovery of quenched polyethylene. Collins R. L.), J. Polymer Sci., 1958, **27,** № 115, 75—82 (англ.; рез. франц., нем.)

Методом ядерного спинового резонанса изучено влияние продолжительности выдержки и т-ры на рекристаллизацию тонких пленок полиэтилена Марлекс 50, нагретых выше т-ры плавления и быстро охлажденных ледяной водой. Общая кристалличность при охлаждении со скоростью 1,5 град/мин уменьшается от 93 до 82%. Изменение кристалличности X при выдерживании таких образцов при т-рах 25, 66,2 и 106,4° происходит по линейному закону $X = A + B\lg t$, где t — время выдержки в часах, причем скорость изменения X возрастает с т-рой. B изменяется с т-рой при допущении, что скорость рекристаллизации $\dot{X}$ определяется диффузией в аморфной части полимера по закону $\exp\{-8700/RT\}$, $\dot{X}$ рассчитывается по выражению $\dot{X} = C/t \exp\{-8700/RT\}$ где $C \cdot 10^{-5}$ для т-р 25, 66,2 и 106,4° имеет значения $2{,}2 \pm 1{,}9$, $1{,}7 \pm 0{,}5$ и $2{,}06 \pm 0{,}18$. Постоянство значений C указывает на действительно преобладающую роль диффузии в кинетике кристаллизации. Приведено общее выражение для $\dot{X}$ и X: $\dot{X} = 2{,}04 \cdot 10^5 (1/t) \exp\{-8700/RT\}$ и $X = A + 4{,}70 \cdot 10^5 \lg t \exp\{-8700/RT\}$. Полученные данные позволяют предсказать ход и скорость изменения кристалличности от времени и т-ры. Н. Платэ

72799. Температура стеклования найлона 6 и найлона 66. Рыбникарж (Glass transition of nylon 6 and nylon 66. Rybnikář F.), J. Polymer Sci., 1958, **28,** № 118, 633—634 (англ.)

Пенетрометрическим методом определены т-ры стеклования найлона 6 и найлона 66, равные —65°. Ю. Липатов

72800. Низкотемпературный переход в политетрафторэтилене. Мак-Крам (The low temperature transition in polytetrafluoroethylene. McCrum N. G.), J. Polymer Sci., 1958, **27,** № 115, 555—597 (англ.)

В области т-р от —180 до —40° определен логарифмич. декремент затухания δ для четырех образцов политетрафторэтилена различной степени кристалличности от 48 до 92%. Т-ра максим. значения декремента δ(макс.) T(макс.) практически не зависит от степени кристалличности и равна от —96,5 до —97,5°. δ(макс.) уменьшается с ростом степени кристалличности. Модуль кручения изменяется с т-рой и кристалличностью, причем изменение модуля тем заметнее, чем ниже степень кристалличности. Характеризующая релаксацию величина $S = [G(T_1) - G(T_2)]/G(T_2)$ $G(T_1)$ и $G(T_2)$ — модули при т-рах T_1 и T_2 и максимум δ(макс.) стремятся к нулю при приближении степени кристалличности к 100%; это доказывает, что релаксационные явления происходят в аморфных областях полимера. Ю. Липатов

72801. Механическая резонансная дисперсия в кристаллических полимерах при звуковых частотах. Фицджералд (Mechanical resonance dispersion in crystalline polymers at audio-frequencies. Fitzgerald Edwin R.), J. Chem. Phys., 1958, 27, № 5, 1180—1193 (англ.)

Определены вещественная I' и мнимая I'', составляющие комплексной податливости для тетрафторэтилена, полиэтилена и поливинилстеарата в диапазоне звуковых частот 100—5000 *гц*. Результаты показали наличие областей дисперсии резонансного типа, отличной от обычной дисперсии релаксационного типа. Резонансные области находились как остро определенные максимумы на частотных кривых. Установлено, что величина и положение максимума I'' зависят от т-ры и предварительного воздействия статич. нагрузок. Полученные ранее автором данные по резонансной дисперсии поликристаллич. металлов (свинец, индий и алюминий) приводят к заключению, что напряженно-направленное движение дислокаций или другие дефекты кристаллич. структуры могут в значительной мере определять этот тип дисперсии. И. Вишняков

72802. **Динамические механические свойства поли-*н*-октилметакрилата. Данхаусер, Чайлд, Ферри** (Dynamic mechanical properties of poly-*n*-octyl methacrylate. Dannhauser Walter, Child William C., Ferry John D.), J. Colloid Sci., 1958, 13, № 2, 103—113 (англ.)

В области частот 15—3600 *гц* и т-р от —14 до +130° определены вещественная J' и мнимая J'' составляющие комплексной податливости фракционированного поли-*н*-октилметакрилата мол. в. 3 620 000. Данные обработаны методом приведения переменных, причем метод пригоден для J' и J'' во всей исследованной области т-р, за исключением самых низких, где J'' проходит через минимум, связанный, очевидно, с проявлением β-механизма. Температурная зависимость времени релаксации следует ф-ле Виллиамса — Ланделла — Ферри со значением относительного свободного объема при т-ре стеклования 0,027 и коэф. расширения этого объема $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ град$^{-1}$. Спектры времен релаксации и запаздывания, приведенные к 100°, напоминают по форме спектры других полиметакрилатов. Рассмотрены связь полученных данных с ранее опубликованными данными авторов по другим полиметакрилатам и причины некоторых различий в их спектрах. Ю. Липатов

72803. **Определяемая диффузией релаксация напряжений в полимерах. II. Релаксация напряжений в набухшем полимере. Фудзита, Кисимото** (Diffusion-controlled stress relaxation in polymers. II. Stress relaxation in swollen polymers. Fujita Hiroshi, Kishimoto Akira), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 118, 547—567 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована релаксация напряжений в системах: поливинилацетат (I) — вода, I — метанол, полиметилакрилат (II) — вода и II — метанол. Предполагается, что в данном случае линейного аморфного полимера введение воды или метанола оказывает на полимер пластифицирующее действие. Примененная авторами методика позволила провести одновременное изучение сорбции паров полимерами и релаксацию напряжений в пленках. Для различных относительных содержаний пенетранта в полимере найдены зависимости релаксационного модуля $E(t)$ от логарифма времени. Полученное семейство кривых аналогично семейству кривых, для чистого полимера при разных т-рах. Найденные кривые путем горизонтального сдвига по оси времени могут быть приведены к единой кривой. Эти кривые, полученные для различных т-р, также могут быть приведены к единой кривой путем аналогичного сдвига. Концентрационный фактор сдвига a_c при данной т-ре зависит от исследуемой системы и конц-ии пенетранта в полимере. Для исследованного случая в соответствии с Ферри (Ferry J. D., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 3746) релаксационный модуль и вязкость в стационарном состоянии можно выразить ур-ниями: $E(t) = E_0(t/a_c)[1 + (\varrho_p/\varrho_s)c]^{-1}$, $\eta = \eta_0 a_c[1 + (\varrho_p/\varrho_c)c]^{-1}$, где $E_0(t)$ и η_0 — релаксационный модуль и вязкость чистого полимера при той же т-ре, c — конц-ия пенетранта, ϱ_s и ϱ_p — плотности пенетранта и сухого полимера. Применяя ур-ние Дулитла для свободного объема жидкости в модифицированном виде для вычисления a_c, авторы находят: $\lg a_c = \lg[1 + (\varrho_p/\varrho_s)C] + (1/2{,}303)[1/f(T_1c - 1/f(T_1 0)$, где f — свободный объем системы, зависящий от т-ры и конц-ии $f(T,c)$. При этом $f(T,c) = f(T,0)\beta c$, где β — параметр определяющий долю участия данного пенетранта в возрастании свободного объема. Из найденных ур-ний, зная величины фактора a_c и вычисляя величину $f(T,0)$, можно определить β, которое не зависит от т-ры; значение β для воды больше, чем для метанола, т. е. вода является более эффективным пластификатором. Установлено, что т-ра стеклования полимера, содержащего пенетрант, при низких конц-иях последнего дается ур-нием: $T_g = T_g^0 - (\beta/\alpha_2)c$, где α_2 — разность коэф. расширения выше и ниже т-ры стеклования. Для исследованных систем определены также равновесные значения сорбции. Установлена определенная корреляция между коэф. диффузии D (при нулевой конц-ии) и параметром β. Эта корреляция объясняется тем, что обе величины определяются частотой перескоков сегментов из одного положения в другое при введении низкомолекулярного в-ва. Часть I см. РЖХим, 1957, 44766. Ю. Липатов

72804. **Влияние пластифицирующих добавок на механические свойства совместного полимера винилхлорида с винилиденхлоридом и поливинилхлорида. Фельдман Р. И., Миронова А. К., Соколов С. И.**, Коллоидн. ж., 1958, 20, № 1, 106—109 (рез. англ.)

Измерены зависимости разрывных напряжений и модулей для смесей сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом и поливинилхлорида с различными пластификаторами от мол. состава смеси. Показано, что логарифмы разрывного напряжения и модуля для смеси аддитивно слагаются из логарифмов этих величин для компонентов. Разрывная прочность смеси σ(см.) и модуль смеси E(см.) могут быть вычислены по ф-лам $\sigma(\text{см.}) = \sigma_1^{N_1} \cdot \sigma_2^{N_2}$ и $E(\text{см.}) = E_1^{N_1} \cdot E_2^{N_2}$, где σ_1, E_1, N_1 и σ_2, E_2, N_2 — соответственно разрывные прочности, модули и мол. доли 1-го и 2-го компонентов. Полученные соотношения справедливы только в области высокой эластичности. В. Кабанов

72805. **Вязкость кристаллических высокомолекулярных веществ. Нагамацу, Кадзуо, Такэмура Тэцуо, Йоситоми Тацуя**, Кобунси, 1957, 6, № 67, 58—63 (японск.)

Обзорная статья.

72806. **Реологические исследования макромолекулярных веществ. I. Сравнение свойств типографских крахмальных и желатиновых вальцовочных масс на основе их реологического поведения. Чюрёш, Геци, Гросман, Юхас** (Rheologische Untersuchungen Makromolekularer Stoffe. I. Vergleich der Eigenschaften von typographischen Stärke- und Gelatine-Farbwalzen auf Grund ihres rheologischen Verhaltens. Gsurös Z., Geczy L., Groszmann M., Juhasz K.), Period. polytechn., 1957, 1, № 2, 105—129 (нем.)

Исследованы реологич. свойства типографских вальцовочных масс на основе крахмала и желатины. Измерения проводились на консистометре Гепплера. Определены верхняя и нижняя точки кривой течения, вязкость и эластичность применяемых масс. Проведена их реологич. классификация. Кривые течения обоих в-в подчиняются ур-нию (Herschel, Bulkley, Kolloid-Z., 1926, 39, 291) со значениями $n < 1$ для желатины и $n > 1$ для крахмала. Консистенция желатиновых масс с изменением т-ры изменяется более значительно, чем консистенция крахмальных масс. Рассмотрена связь кажущейся вязкости масс с напряжением сдвига, и для крахмальных масс установлено явление дилатансии. Исследованы также эластич. свойства обоих в-в в зависимости от т-ры. Установлено, что крахмальные массы являются более жесткими, чем желатиновые. Крахмальные массы обладают при т-ре $< 40°$ пласто-эластич. и $> 40°$ — вязко-эластич. свойствами. Желатиновые массы при $> 30°$ являются вязко-эластичными и $< 30°$ — пласто-эластичными. Ю. Липатов

72807. **Применение радиоактивных лучей высокой энергии для облучения полимеров. Сакурада**, Кобунси, 1957, 6, № 60, 107—110 (японск.)

72808. **Свойства высокополимеров в блоке. Гордон** (The bulk properties of high polymers. Gordon

Manfred), Industr. Chemist, 1958, 34, № 397, 111—115 (англ.)

Обсуждены приложения основных статистич., статич. и динамич. принципов теории полимеров к изучению свойств полимеров в блоке и к решению ряда технологич. проблем. Кратко рассмотрены вопросы прочности, гелеобразования, плавления, стеклования и механич. потерь в полимерах. В. Кабанов

72809. Полимеры оксациклобутана. II. Лабораторные испытания полимера 3,3-бисхлорметилоксациклобутана. Сандифорд (Polymers from oxacyclobutanes. II. The laboratory-scale evaluation of the polymer from 3 : 3-bischloromethyloxacyclobutane. Sandiford D. J. H.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 3, 188—196 (англ.)

Исследованы свойства полимера 3,3-бисхлорметоксациклобутана (I). I содержит кристаллич. фазу и имеет т. пл. 180°, вязкость расплава порядка нескольких тысяч *пуаз* при 260°. Образцы для испытаний в виде тонких пластин могут быть получены формованием под давлением. Исследовали текучесть I в зависимости от т-ры, окисление при повышенных т-рах, зависимость уд. объема от т-ры, скорость кристаллизации при различных т-рах, эластич., диэлектрич. и др. свойства. Установлено наличие двух форм I с различными т-рами плавления и структурой. I способен к ориентации, отличается ничтожным водопоглощением и стойкостью в отношении гидролиза. По большей части показателей I ближе к полиэтилену, чем к найлону. Часть I см. РЖХим, 1958, 66387. Н. Мотовилова

72810. Химическое исследование водных растворов макромолекулярных веществ. Рейххерцер (Die chemische Untersuchung von wässerigen Lösungen makromolekularer Stoffe. Reichherzer R.), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1957, 11, № 5, 141—146 (нем.)

Краткое рассмотрение методов анализа водн. р-ров высокомолекулярных в-в. В. Ш.

72811. Теоретическое рассмотрение индуцированных излучением реакций насыщенных углеводородов с длинными цепями. Инокути, Ватанабэ (Theoretical considerations on radiation-induced reactions of saturated long-chain hydrocarbons. Inokuti Mitio, Watanabe Tsutomu), J. Phys. Soc. Japan., 1958, 13, № 2, 221 (англ.)

На основе предположения о том, что в процессе сшивания углеводородов основной р-цией является р-ция $—CH_2—CH_2— + H \rightarrow —CH_2—\dot{C}H— + H_2$ (1), методом возмущения рассчитан адиабатич. потенциал основного дублетного состояния реагирующей системы. Исходная волновая функция представлена как суперпозиция двух функций: углеводород и атом водорода, бесконечно удаленные друг от друга, и углеводородный радикал и молекула H_2, бесконечно удаленные друг от друга. Углеводородный радикал рассматривается как «молекула» C—H, в которой связь осуществляется с участием гибридной атомной орбиты. Матричные элементы найдены эмпирич. или полуэмпирич. методом. Вычисленная энергия активации р-ции (1) больше, чем для р-ций $—CH_2—CH_3 + H$ и $CH_4 + H$ (2) (вычислены аналогичным методом). Для р-ции (2) вычисленная энергия активации 0,75 *эв* (опыт 0,40—0,56 *эв*). Обсуждаются особенности протекания р-ции (1) в твердом полимере. А. Праведников

72812. Термодинамическое равновесие полимеризации пропена. Харва (Propeenin polymeroinnin termodynaaminen tasapaino. Harva O.), Suomen kem., 1958, 31, № 3, A51—A54 (финск.)

Ф-ла для свободной энергии образования членов гомологич. ряда применена для нахождения равновесия р-ции полимеризации пропена. В графич. форме представлена зависимость состава полимерных молекул от т-ры. М. Тойкка

72813. Стереоизомерия полимеров. Часть II. Наиболее упорядоченные конфигурации при чередующейся сополимеризации. Требования для получения оптической активности в полимерах. Аркус (The stereoisomerism of addition polymers. Part II. Configurations of maximum order from alternating copolymerisation. The requirements for optical activity in polymers. Arcus C. L.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1189—1196 (англ.)

Проведенное ранее (часть I, РЖХим, 1956, 32686) рассмотрение возможных стереорегулярных структур полимеров распространено на сополимеры, образованные путем чередования мономерных единиц. Строение полимерной цепи зависит от конфигурации инициирующего комплекса, *цис*- или *транс*-присоединения и ориентации присоединяющихся мономерных групп относительно растущего конца цепи (предполагается присоединение «голова к хвосту»; все акты роста стереохимически аналогичны). Рассмотрено также влияние механизма обрыва цепей на их структуру и оптич. активность. В общем случае мономеров CAB=CIK и CXY=CMN возможны 16 правильных структур, в том числе 4 пары оптич. антиподов. Наиболее простой по составу сополимер, в котором удаленные от концов отрезки основной цепи обладают оптич. активностью, образуется при поочередном присоединении $CH_2{=}CHA$ и *цис*-CHX=CHX. Благоприятные условия для преимущественного образования одной из структур могут быть созданы введением в один из мономеров асимметрич. атома C. Рассмотрено возможное строение полученного таким способом оптически активного сополимера. (РЖХим, 1957, 8303). А. Арест-Якубович

72814. (+)-Поли-(1,3-диметилбутил)-метакрилат; влияние основной цепи на вращательную способность. Аркус, Уэст ((+)-poly(1 : 3-dimethylbutyl methacrylate); the contribution of the main chain to the rotatory power. Arcus C. L., West D. W.), Chemistry and Industry, 1958, № 8, 230—231 (англ.)

Изучена оптич. активность (ОА) (+)-поли-(1,3-диметилбутил)-метакрилата (I) [η] = 0,99 и проведено сравнение с ОА (+)-1,3-диметилбутилового эфира триметилуксусной к-ты (II). II и (+)-(1,3-диметилбутил)-метакрилат получены при взаимодействии (+)-1,3-диметилбутилового спирта с хлорангидридом соответствующей к-ты. Мол. вращение (МВ) измеряли при 25°, конц-ия 5 *г* в-ва в 100 *мл* тетрахлорэтана. МВ I равно +60°, МВ II +80° (λ 4358 Å). Различие МВ в случае I и II объясняется влиянием конфигурации основной цепи I на вращательную способность. Основная цепь I имеет спиралевидное строение с расположением заместителей, соответствующим минимуму энергии. Изотактич. или синдиотактич. прямая цепь I не может оказать подобного влияния вследствие наличия плоскостей симметрии, проходящих через каждый углеродный атом цепи. Ю. Митин

72815. Полимеризация *n*-изопропенилстирола. Дрейфусс, Нотли (Polymerization of *p*-isopropenylstyrene. Dreyfuss P., Notley N. T.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 118, 611—613 (англ.; рез. франц., нем.)

Для изучения влияния пространственных трудностей в процессе полимеризации получено производное дивинилбензола с α-замещением в одной из функциональных групп. Метод синтеза заключался в хлоралкилировании бромэтилбензола пропиленхлоргидрином и последующем дегидрогалогенировании. Полученная смесь *n*-изопропенилстирола (I) и *n*-фенилдибензила может быть легко разделена. I дает сильно сшитый полимер, аналогичный полидивинилбензолу при поли-

меризации в массе или р-ре. При полимеризации в р-рителе, являющемся эффективным передатчиком цепи (CCl_4), и при обрыве полимеризации до желатинизации удается получить низкомолекулярный растворимый полимер. Н. Мотовилова

72816. **О кинетике фотополимеризации-α-винилфурана.** **Трифонов, Панайотов** (Върху кинетиката на фотополимеризацията на α-винилфурана. Трифонов Ас., Панайотов Ив.), Изв. хим. ин-т Бълг. АН, 1957, **5**, 433—451 (болг.; рез. русск., нем.)

Рефрактометрическим методом исследована кинетика фотополимеризации α-винилфурана (I) в отсутствие и в присутствии O_2. В отсутствие O_2 полимеризация протекает без индукционного периода с постепенно возрастающей скоростью; скорость р-ции пропорциональна корню квадратному из интенсивности света. Полученный полимер представляет собой светло-желтую массу, почти полностью растворимую в диоксане; мол. в. 25 000. В присутствии O_2 наблюдается заметный индукционный период. Зависимость скорости полимеризации от интенсивности света в этом случае более сложная. Полученный полимер представляет собой желтые чешуйки; мол. в. 40 000. Полимер выделяет йод из р-ров KJ; при его термич. распаде образуются формальдегид и фурфурол. По мнению авторов, этот полимер представляет собой сополимер I и O_2. А. Праведников

72817. **О кинетике полимеризации α-винилфурана. I. Фотополимеризация в отсутствие кислорода. II. Фотополимеризация в присутствии кислорода.** **Трифонов, Панайотов** (Über die Polymerisationskinetik von α-Vinylfuran. I. Photopolymerisation in Abwesenheit von Sauerstoff. II. Photopolymerisation in Anwesenheit von Sauerstoff. Trifonov A., Panajotov I.), Докл. Болг. АН, 1957, **10**, № 4, 301—304; № 5, 363—366 (нем.; рез. русск.)

См. пред. реф.

72818. **О полимеризации хлорфениловых эфиров метакриловой кислоты.** **Арбузова И. А., Медведева Л. И.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 11, 1349—1356

Кинетика полимеризации (КП) парахлорфенилметакрилата (I), 2,4-дихлорфенилметакрилата (II) и 2,4,6-трихлорфенилметакрилата (III) имеет аналогичный характер с КП метилметакрилата (IV). После начального линейного периода р-ции наступает внезапное ускорение, сопровождающееся увеличением мол. веса (полимеризация (П) в блоке при 70° в присутствии ~ 0,1—0,016 мол.% перекиси бензоила (V) в атмосфере N_2), причем скорость р-ции П I—III превосходит П IV, но П практически заканчивается при достижении ~ 80% конверсии (IV полимеризуется до 95% конверсии). Показано, что при П с 0,016 мол.% V начальный линейный период р-ции протекает по первому порядку до ~ 15% конверсии. Константы скорости имеют следующие величины: для I K_1 0,388 · 10^{-4} сек$^{-1}$; II K_1 0,304 · 10^{-4} сек$^{-1}$; III K_1 0,404 · 10^{-4} сек$^{-1}$. После этого наступает ускорение р-ции, продолжающееся до 50—55% конверсии. Р-ция продолжается и после окончания фазы самоускорения. При проведении П с таким кол-вом V фаза самоускорения прекращается ранее, чем при проведении П с большим кол-вом V. Сопоставление характеристич. вязкостей полимеров позволило авторам сделать предположение о том, что причиной более раннего прекращения фазы самоускорения является большая вязкость реакционной среды при проведении р-ции с меньшим кол-вом V. Это и меньшая по сравнению с IV подвижность мономеров, содержащих объемистые хлорфенильные группы, затрудняет диффузии мономера к растущему концу радикала. Влияние замещения водорода хлором в фенильном ядре проявляется в более раннем прекращении фазы самоускорения и меньшем проценте конверсии при увеличении кол-ва хлора. Е. Родионова

72819. **Радиационная полимеризация позволяет получить более прочный полистирол.** **Коликман, Фиш** (Radiation polymerization makes stronger polystyrene. Colichman E. L., Fish R. F.), Nucleonics, 1957, **15**, № 10, 134—137 (англ.)

С помощью γ-излучения проведена совместная полимеризация стирола и дивинилбензола (I) при 50—100°. Этим методом можно получить полимеры, обладающие хорошим физ.-мех. свойствами при высоких конц-иях I. Твердость полимера возрастает по мере увеличения конц-ии I; наиболее твердые образцы получены при дозе 2 · 10^7 рентген и т-ре 85°. Прочность на разрыв полученных полимеров достигает 700 *кг/км²*. Теплостойкость возрастает линейно с конц-ией I; наиболее теплостойкие образцы получены при дозе 3,8 · 10^7 и т-ре 85°. А. Праведников

72820. **Влияние электростатического поля на полимеризацию винилацетата.** **Миягава, Морикава, Ватанабэ, Сакураяма** (Miyagawa Ichiro, Morikawa Teruya, Watanabe Kumao, Sakurayama Kinya), Нагоя сангё кагаку кэнкюсё кэнкю хококу, Res. Rept Nagoya Industr. Sci. Res. Inst., 1956, № 9, 38—41 (японск.)

72821. **Дальнейшее исследование распада перекиси бензоила в присутствии стирола.** **Бевингтон, Тул** (Further study of the decomposition of benzoyl peroxide in the presence of styrene. Bevington J. C., Toole J.), J. Polymer Sci., 1958, **28**, № 117, 413—420 (англ.; рез. франц., нем.)

Измерена скорость полимеризации (глубина < 5%, дилатометрич. метод) стирола в 0,81—8,20 *M* р-рах C_6H_6, инициированной перекисью бензоила, меченной C^{14} в ядре, при 80° и активность образующихся полимеров до и после гидролиза. Из полученных данных вычислены отношения констант скоростей р-ций: $C_6H_5COO\cdot \rightarrow CO_2 + C_6H_5\cdot$ (1) и $C_6H_5COO\cdot + C_6H_5CH = {=}CH_2 \rightarrow C_6H_5COOCH_2\dot{C}HC_6H_5$ (2). Отношение $k_1/k_2 = 0,7$ *моль/л*, k_o/k_p^2 (k_o и k_p — константы скорости обрыва и роста цепи) увеличивается с разбавлением мономера от 238 до 355. С привлечением ранее полученных данных (РЖХим, 1957, 71866) вычислены $E_1 - E_2 = 6,6$ *ккал/моль* и $(2E_p - E_o) = 11,9—13,7$ *ккал/моль*, где E_p и E_o — энергии активации р-ции роста и обрыва цепи. Р. Милютинская

72822. **Инициирующее действие полистирола при полимеризации стирола.** **Хенрич-Оливе, Оливе, Шульц** (Initiatorwirkung von Polystyrol bei der Styrolpolymerisation. Vorläufige Mitt. Henrici-Olive G., Olive S., Schulz G. V.), Makromolek. Chem., 1958, **26**, № 3, 269—271 (нем.)

Добавка полистирола (I) (75 *г/л*, средняя степень полимеризации *P* равна 63—226) к бензольному р-ру стирола, содержащему динитрил азодиизомасляной к-ты, заметно увеличивает скорость полимеризации этого мономера (т-ра полимеризации 50°). Инициирующее действие I наблюдается также и в отсутствие инициатора; оно не зависит ни от *P*, ни от природы р-рителя или инициатора, использованных при синтезе I. Полимеры, полученные полимеризацией по ионному механизму, инициирующим действием не обладают. А. Праведников

72823. **Реакции свободных радикалов в растворах. XII. Изучение механизма ингибирующего действия полифенолов и ароматических аминов на процесс инициированной полимеризации.** **Долгоплоск Б. А., Парфенова Г. А.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 11, 3083—3087

При инициированной полимеризации (ПМ) различ-

ных непредельных соединений так же, как и при ПМ стирола (I) (см. XI, 1958, 59755), полифенолы и ароматич. амины оказывают ингибирующее действие только в присутствии O_2 или солей металлов переменной валентности (II). Это показано на примере ПМ винилацетата (III), аллилацетата (IV) (дающих высокоактивные радикалы), хлоропрена (V), изопрена (VI), I (образующих малоактивные радикалы) и метилметакрилата (VII). Инициирование II осуществляли с помощью динитрила азоизомасляной к-ты (VIII), диазоаминобензола, метилфенилтриазена, гидроперекиси изопропилбензола и перекиси бензоила. В качестве ингибиторов ПМ были испытаны гидрохинон (IX), дифениламин (X), фенил-β-нафтиламин (в конц-ии 0,5—2 моля на 1 моль инициатора). При ПМ I с различными инициаторами, и V и VI под влиянием VIII, в атмосфере N_2 IX и X не оказывают никакого влияния на процесс П. При ПМ III и IV IX заметно снижает ее скорость. Так как при разложении VIII в р-ре в присутствии IX кол-во последнего остается первоначальным, т. е. он не взаимодействует с радикалами, образующимися из VIII, замедляющее действие IX авторы связывают с ингибированием стабильными семихиноидными радикалами, образующимися при взаимодействии активных радикалов III и IV с IX $HOC_6H_4OH + R\cdot \rightarrow RH_2 + HOC_6H_4O\cdot$. Характер действия полифенолов и ароматич. аминов в процессе ПМ резко меняется в присутствии O_2. Так при ПМ I, III, VII под влиянием различных инициаторов в присутствии O_2 IX вызывает появление индукционных периодов (O_2 в отсутствие IX ускоряет П I); аналогичные явления наблюдают при ПМ в присутствии II, способных окислять IX: $HOC_6H_4OH + Me^{n+1} \rightarrow$ $\rightarrow O{=}C_6H_4{=}O + Me^{n}$. Авторы предполагают, что истинными ингибиторами процесса ПМ являются продукты окисления полифенолов и ароматич. аминов.

Е. Родионова

72824. 2,4,6-трифенилфенокси — активный ингибитор полимеризации. Брейтенбах, Олай, Шиндлер (2,4,6-Triphenylphenoxyl, ein wirksamer Polymerisationsinhibitor. Kurze Mitt. Breitenbach J. W., Olaj O. F., Schindler A.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 6, 1115—1116 (нем.)

Приведены предварительные данные об ингибировании радикалом 2,4,6-трифенилфеноксила (I) р-ций полимеризации стирола (II) и акрилонитрила (III). В II добавлено по $1\cdot10^{-3}$ моля нитрила азоизомасляной к-ты (IV) и ди-I. Фиолетовая окраска р-ра исчезает при 50° через 15 мин. За это время полимеризация не идет. Через столько же времени окраска исчезает и без добавки IV. Очевидно между II и I происходят столь быстрые побочные р-ции, что потребление I в р-ции полимеризации незаметно. III в присутствии IV и I не дает мути за счет полимеризации, но р-ция между III и I при 50° протекает в 40 раз медленнее, чем со II. Поэтому в присутствии очень активного инициатора, напр. перекиси *о*-хлорбензоила, возможно измерить расход I в полимеризации. Отсюда следует, что I имеет преимущества перед хинонами для определения начальной скорости инициирования полимеризации.

Е. Каверзнева

72825. Максимумы скорости сополимеризации. Бернетт (Rate maxima in copolymerization processes. Burnett G. M.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 118, 642—644 (англ.)

Скорость сополимеризации метилметакрилата с малеиновым ангидридом в зависимости от состава мономерной смеси проходит через максимум (РЖХим, 1956, 68557). Анализ ур-ния скорости сополимеризации для случая, когда один из мономеров раздельно не полимеризуется, приводит к выводу, что максимум скорости возможен лишь при $r_1 < 2$, тогда как для указанной выше системы $r_1 \approx 3{,}2$.

Х. Багдасарьян

72826. Исследование влияния структуры ненасыщенных соединений на их реакционноспособность в процессах сополимеризации. I. Определение констант относительной активности мономеров для общего случая сополимеризации. Штрайхман Г. А., Ваншейдт А. А., Петрова Г. А., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 3, 512—519 (рез. англ.)

Предложен аналитич. метод определения констант относительной активности мономеров r_1 и r_2 для общего случая полимеризации, основанный на интегральной форме ур-ния состава. Метод является развитием метода пересечений (Mayo F. R., Lewis F. M., J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 1594), но в отличие от него учитывает криволинейный характер зависимости $r_2 = f(r_1)$ и особенно рекомендуется в тех случаях, когда наблюдается резкое различие между составом сополимера и составом реакционной смеси (т. е. когда процесс резко отличается от азеотропического). Средняя величина параметра p, имеющая характер константы исследуемой системы, находится из серии опытов с различными составами начальных смесей путем совместного попарного решения частных интегральных ур-ний, соответствующих каждому отдельному опыту, а найденные величины p используются далее для расчета r_1 и r_2. Представлен также графич. вариант этого метода. Метод использован для определения r_1 (1,65; 0,05), r_2 (0,49, 0,02) и p (—1,28) в случае сополимеризации метилметакрилата и метакриламида при 70° в р-ре C_2H_5OH (первая цифра) и в массе в запаянных ампулах в присутствии перекиси бензоила (0,1 вес.%) и воздуха; глубина превращения определялась гравиметрически, сополимеры анализировались на содержание N по микрометоду Дюма.

Г. Королев

72827. Исследование сополимеризации виниловых эфиров алифатического ряда с акрилонитрилом. I. Асахара, Мицухаси, Сэйсан кэнкю, 1957, 9, № 8, 328—329 (японск.)

72828. О сополимеризации хлоропрена и сложных виниловых эфиров. Ушаков С. Н., Трухманова Л. Б., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 8, 980—988

Изучалась совместная полимеризация хлоропрена (I) с винилформиатом, т. кип. 45,9°, $n^{20}D$ 1,3845, d_4^{20} 0,9600, винилацетатом, т. кип. 72,4—72,7°, $n^{20}D$ 1,3959, d_4^{20} винилпропионатом, т. кип. 93,7—94,2°, $n^{20}D$ 1,4028, d_4^{20} 0,9172, винилбутиратом, т. кип. 116,5°, $n^{20}D$ 1,412, d_4^{20} 0,9315. Полимеризация проводилась при т-ре 65° с 0,2% перекиси бензоила 7—30 час. Для переосажденных полимеров определялись состав (по содержанию хлора), константы сополимеризации методом подобранной кривой и рассчитывались интегральные и дифференциальные составы сополимеров. Найденные величины констант сополимеризации показывают, что полимерный радикал, оканчивающийся звеном эфира, быстрее реагирует с мономером I, чем со своим мономером, а полимерный радикал, оканчивающийся звеном I, реагирует быстрее со своим мономером, чем с мономером эфира. Таким образом, сополимер всегда обогащен I. Вычисленные относительные активности указанных сложных эфиров к общему радикалу I, показали, что относительная активность уменьшается в гомологич. ряду с увеличением мол. веса кислотного остатка эфира. Определены растворимости сополимеров и т-ры стеклования. Показано, что введение в цепь полимера I сложного винилового эфира в кол-ве 30% практически не повышает т-ру стеклования.

С. Якушкина

72829. Константы совместной полимеризации виниловых эфиров алифатических кислот и некоторых обычных виниловых мономеров. Марвел, Де

Пьерри (Reactivity ratios of vinyl esters of aliphatic acids and some common vinyl monomers. Marvel C. S., DePierri W. G.), J. Polymer Sci., 1958, 27, № 115, 39—58 (англ.; рез. франц., нем.)

Из данных о составах полимеров, полученных при совместной полимеризации виниловых эфиров алифатич. к-т с виниловыми и диеновыми мономерами, рассчитаны константы совместной полимеризации для следующих систем: винилхлорид с винилпевулинатом 1,40, 0,419, винилпеларгонатом (I) 1,16, 0,282, винилпинонатом (II) 1,458, 0,446, винилундециленатом (III) 1,06, 0,358, винилстеаратом (IV) 0,745, 0,290; винилиденхлорид с I 4,08, 0,0, II 3,00, 0,030, III 2,58, 0,054, IV 3,80, 0,075; акрилонитрил с I 3,57, 0,059, II 3,40, 0,143, III 1,82, 0,0, IV 4,20, 0,064; бутадиен с I 26,3, 0,02, II 37,8, 0,015, III 37,9, 0,015, IV 34,5, 0,034; стирол с I 49,5, 0,01, II 65, 0,01, III 29, 0,02, IV 68, 0,01; метилакрилат с III 369, 0,031. Полученные результаты свидетельствуют, что ацильные группы виниловых эфиров незначительно влияют на константы совместной полимеризации.

А. Праведников

72830. **Полимеризация нитрила акриловой кислоты в водной фазе в присутствии окислительно-восстановительной системы H_2O_2/ронгалит.** Патат, Янке, Кербер (Über die Polymerisation von Acrylnitril in wäßriger Phase mit dem Redoxsystem H_2O_2/Rongalit. Patat Franz, Jancke Renate, Kerber Robert), Makromolek. Chem., 1958, 26, № 3, 252—268 (нем.; рез. англ.)

Изучалась кинетика полимеризации при 16—43° нитрила акриловой к-ты (М) в водн. р-ре (рН 4) под действием H_2O_2 и ронгалита (I) и определялся мол. вес полученных полимеров. Начальная скорость р-ции $-d[M]/dt = K[M]^{1,5}[H_2O_2]^{0,5}$ не зависит от конц-ии (c) I при $c > 3$ *ммоль/л*. Суммарная энергия активации $E = 6,6$ *ккал/моль*. Обратная величина средней степени полимеризации $1/p = K'[M]^{-0,5}[H_2O_2]^{0,5}$; не зависит от c при $c < 40$ *ммоль/л*. Вычисленная из E и температурной зависимости $1/p$ энергия активации р-ции инициирования равна 10 *ккал/моль*. Предполагается образование промежуточного соединения между М и H_2O_2 с последующим разложением его под действием I.

А. Лебедев

72831. **Исследование полимеризации акрилонитрила. VII. Полимеризация, инициированная окислительно-восстановительной системой $K_2S_2O_8 — AgNO_3$. Ямадзаки. VIII. Влияние KSCN. IX. Инициирование с помощью хлорита натрия. X. Окислительно-восстановительная полимеризация, инициируемая персульфатом калия, бисульфитом натрия и роданидом калия.** Такахаси, Ямадзаки (Takahashi Akira, Yamazaki Isamu), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 146, 298—305; 305—310; № 147, 359—362; 363—366 (японск.; рез. англ.)

VII. Выведено ур-ние для скорости полимеризации (П) акрилонитрила (I), инициированной системой $K_2S_2O_8 — AgNO_3$.

VIII. Установлено, что неорганич. роданиды резко снижают степень П I. Суммарная энергия активации П в присутствии KSCN равна 15 *ккал/моль*.

IX. Хлорит натрия — один из наиболее сильных ингибиторов для полимеризации (П) I, инициированной окислительно-восстановительными системами $K_2S_2O_8$ или $K_2S_2O_8 + NaHSO_3$. В случае добавления небольшого кол-ва $NaClO_2$ в реакционную систему период ингибирования П пропорционален конц-ии $NaClO_2$. Скорости расхода мономера и мол. вес полимера значительно уменьшаются.

X. П I, инициированная системой $K_2S_2O_8 — NaHSO_3$, исследована в присутствии KSCN для получения высокого выхода полимера с низким мол. весом. Скорость расхода I главным образом зависит от конц-ии $NaHSO_3$ в ранней стадии П и от конц-ии $K_2S_2O_8$ в более поздней стадии. KSCN сильно снижает мол. веса полимеров. Часть VI см. РЖХим, 1958, 42152.

Резюме авторов

72832. **Привитые и блочные сополимеры. I. Привитые полимеры из акриламида и акрилонитрила. II. Блочные сополимеры из акриламида и акрилонитрила и акриламида и акриловой кислоты.** Миллер (Block and graft polymers. I. Graft polymers from acrylamide and acrylonitrile. II. Block polymers from acrylamide and acrylonitrile and acrylamide and acrylic acid. Miller M. L.), Canad. J. Chem., 1958, 36, № 2, 303—308; 309—314 (англ.)

I. Привитые полимеры получены полимеризацией акриламида (I) в присутствии полиакрилонитрила (II) в 65—70%-ном р-ре $NaClO_4$ при 55° с инициатором персульфат NH_4 — метабисульфит Na или фотолизом II, содержащего α-хлоракрилонитрил, в присутствии I при 25—35°. Свободный II экстрагировался диметилформамидом, свободный полиакриламид — H_2O. Значение [η] в 50%-ном р-ре NaSCN для привитых полимеров меньше рассчитанного для идеальной смеси гомополимеров того же мол. веса. Мол. процент акрилонитрила (III) в привитых полимерах (1-я цифра), мол. вес ($\cdot 10^{-3}$) полимера, мол. вес ($\cdot 10^{-3}$) боковых ветвей, число прививок и т-ра размягчения равны соответственно: 15—20, 185, 3,8, 6,7, 162; 20, 145, 15—25, 1—1,5, 210; 25, 1000, 38, 21, 145; 40, 600, 84, 4,8, 162; 50, 420, 38, 6,3, 180; 50, 180, 38, 2,7, 200; 80, 640, 465, 1, 172. С увеличением числа прививок т-ра размягчения снижается и асимптотически приближается к т-ре размягчения сополимера состава 50 : 50.

II. Блочные сополимеры I и III или акриловой к-ты получались облучением смеси III или акриловой к-ты и $CHBr_3$ УФ-светом с последующей световой полимеризацией I в присутствии полимера, содержащего Br в качестве концевых групп. Содержание III в блочных сополимерах определяли спектрофотометрически. Эксперим. значения [η] в 50%-ном р-ре NaSCN удовлетворительно совпадают с рассчитанными для смеси гомополимеров, имеющих тот же мол. вес, и значительно ниже значений [η] для сополимеров того же состава. Т-ра размягчения блочных сополимеров значительно выше т-ры размягчения обычных сополимеров того же состава и лежит вблизи прямой, соединяющей т-ры размягчения обоих полимеров.

И. Туторский

72833. **Полимеризация виниловых соединений. XXII. Определение длины и числа прививок полистирола на натуральном каучуке.** Мори, Миноура, Имото (Vinyl polymerization. XXII. Determination of length and numbers of grafted branches of polystyrene on natural rubber. Mori Yayoi, Minoura Yuji, Imoto Minoru), Makromolek. Chem., 1957, 25, № 1—2, 1—6 (англ.; рез. нем.)

Продукты прививочной полимеризации стирола на светлом крепе при 50° перекисью бензоила или динитрилом азоизомасляной к-ты фракционировали осаждением из р-ра в смеси C_6H_6 и метилэтилкетона (1 : 2) метанолом. Путем окисления $C_6H_5CO_3H$ и HJO_4 показано, что выделенный полистирол, не связанный с каучуком, и полистирол, полученный при деструкции привитого полимера, имеют одинаковый мол. вес (вискозиметрически в C_6H_6), более низкий, чем неокисленный выделенный полистирол, что объясняется деструкцией по α,β-дифенилированной связи С—С (структура «голова к голове») при окислении полистирола. С увеличением конц-ии каучука или инициатора длина прививок полистирола уменьшается, а их число соответственно остается постоянным или увеличивается. С увеличением конц-ии мономера длина прививок увеличивается, их число уменьшается, а с увеличением времени полимеризации длина прививок

не меняется, а их число увеличивается. Часть XXI см. РЖХим, 1958, 34976. И. Туторский

72834. Ионная полимеризация. Реакции α-этилстирола и *цис*- и *транс*- α,β-диметилстирола с хлорным оловом. Овербергер, Пирс, Таннер (Ionic polymerization. Reactions of α-ethylstyrene and cis- and trans-α,β-dimethylstyrene with stannic chloride. Overberger C. G., Pearce Eli M., Tanner D.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 7, 1761—1765 (англ.)

С целью объяснения аномального (по сравнению с α-метилстиролом) поведения α-этилстирола (I) в процессе катионной полимеризации исследовано взаимодействие I, а также *цис*- (II) и *транс*- (III) α,β-диметилстирола с $SnCl_4$. Продукт, образующийся из I при стоянии с $SnCl_4$ в течение 1 часа при 0°, содержит 78% димера (3,5-дифенил-5-метил-2-гептен (IV)) и 16% тримеров. Через 24 часа найдено 46% циклич. димера. II при 24-часовой обработке $SnCl_4$ при 0° дает 31% димеров, из которых 55% составляет IV. В этих условиях III не реагирует. По-видимому, на стадии карбониевого иона происходит изомеризация II в I; в случае III образование карбониевого иона, имеющего копланарное строение, затруднено соседством фенильной и метильной групп. Отсутствие полимеризации во всех описанных случаях объяснено наличием стерич. препятствий. Тот факт, что I с *n*-хлорстиролом дает сополимеры невоспроизводимого состава, объясняется образованием в условиях р-ции переменных кол-в димера. А. Арест-Якубович

72835. Новый катализатор для стереоспецифической полимеризации диолефинов. Фурукава, Цурута, Саэгуса, Ониси, Кавасаки, Фуэно (A new catalyst for stereospecific polymerization of diolefins. Furukawa J., Tsuruta T., Saegusa T., Onishi A., Kawasaki A., Fueno T.), J. Polymer Sci., 1958, 28, № 117, 450—451 (англ.)

С помощью катализатора, образующегося при смешении $Cd(C_2H_5)_2$ и $TiCl_4$, получены *цис*-1,4-полиизопрен (I) ($TiCl_4 : Cd(C_2H_5)_2$ равно 0,5; 40°, конверсия 46% за 12 час.), *транс*-1,4-полибутадиен ($TiCl_4 : Cd(C_2H_5)_2$ равно 0,2; конверсия 78% за 19 час. при комнатной т-ре) и смешанный *цис-транс*-1,4-полибутадиен. ИК-спектр I тот же, что и НК. А. Арест-Якубович

72836. Кристаллизующийся полистирол. II. Полимеризация стирола в присутствии трифенилметилкалия и родственных соединений. Вильямс, Лаксо, Далмидж (Crystallizable polystyrene. II. Polymerization of styrene with triphenylmethyl potassium and related compounds. Williams Jack L. R., Laakso Thomas M., Dulmage William J.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 4, 638—639 (англ.)

Проведена полимеризация стирола в присутствии металлорганич. производных $(C_6H_5)_3CH$ и родственных соединений. С $(C_6H_5)_3CK$ (I), $(C_6H_5)_2(C_6H_{11})CK$ и $(C_6H_5)_2CHK$ получен полимер, кристаллизующийся после выдерживания в течение 16 час. в кипящем C_7H_{16}, причем в случае I степень кристалличности выше, чем при применении алфинных катализаторов. 1,1-$(C_6H_5)_2$-C_2H_3K, $C_6H_5CH_2K$, $(C_6H_5)_3CNa$, NaH, KNH_2 и K дают некристаллизующийся полистирол. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 77281. А. Арест-Якубович

72837. Влияние соли $(C_6H_5)_3CSnCl_5$ на полимеризацию стирола под действием хлорного олова. Боннер, Клейтон, Вильямс (The effect of the salt Ph_3CSnCl_5 on the stannic chloride-catalysed polymerisation of styrene. Bonner T. G., Clayton J. M., Williams Gwyn), J. Chem. Soc., 1958, Apr., 1705—1706 (англ.)

Исследовано влияние добавления $(C_6H_5)_3CCl$ (I) и $(C_6H_5)_3CSnCl_5$ (II) на полимеризацию (П) стирола под действием $SnCl_4$. В CCl_4 следы II вызывают длительное замедление, после чего П идет с прежней скоростью. При добавлении I в кол-ве, большем, чем требуется для осаждения II, П не идет. На твердом II П идет с небольшой скоростью. В $C_2H_4Cl_2$ и в его смеси с CCl_4 скорость выше, чем в CCl_4, независимо от наличия II, если $SnCl_4$ присутствует в избытке. На II (без $SnCl_4$) быстрой П предшествует медленная стадия. Вес полимера, осажденного из $C_2H_4Cl_2$ добавлением CH_3OH, превышает кол-во взятого мономера, что говорит о вхождении групп $(C_6H_5)_3C$ в полимер. По-видимому, II является одновременно сокатализатором и обрывателем цепи. А. Арест-Якубович

72838. Кинетика гетерогенной полимеризации пропилена в изотактические полимеры в присутствии катализаторов с высокой стереоспецифичностью. Сообщение IV. Влияние давления и температуры на кинетику процессов роста и обрыва полимерных цепей. Натта, Паскуон, Джакетти, Скалари (Cinetica eterogenea della polimerizzazione del propilene a polimero isotattico in presenza di catalizzatori ad elevata stereospecificitá. Nota IV. Influenza della pressione e della temperatura sulla cinetica dei processi di accrescimento e di rottura delle catene polimeriche. Natta G., Pasquon I., Giachetti E., Scalari F.), Chimica e industria, 1958, 40, № 2, 103—111 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

В присутствии ограниченных кол-в катализатора преобладающий процесс обрыва цепей протекает как р-ция 1-го порядка в отношении мономера, т. е. как р-ция переноса цепи на молекулу мономера. При малых парц. давлениях C_3H_6 (I) (450 *мм* рт. ст.) установлен обрыв цепей, не зависящий от конц-ии мономера и катализатора, который при т-рах < 80° оказывает лишь малое влияние на уменьшение мол. веса полимера. Малое изменение вязкости полимера в интервале 30—70° показывает, что в этом интервале энергия активации р-ции обрыва цепей близка к энергии активации процессов их зарождения и равна 11—14 *ккал/моль*. Процесс образования небольших кол-в аморфного полимера (АП) кинетически подобен процессу образования кристаллич. полимеров и зависит от тех же факторов. Для получения результатов, однозначно подтверждающих протекание процессов обрыва цепи, зависящих от конц-ии мономера, опыты проводились с прогрессивно уменьшающимися кол-вами $Al(C_2H_5)$ и $TiCl_3$ с последующей экстраполяцией результатов к нулевой конц-ии обоих катализаторов. Увеличение конц-ии $Al(C_2H_5)_3$ и понижение конц-ии I повышают выход изотактич. полимера на несколько процентов. Т-ра в пределах до 80° при постоянной конц-ии I мало изменяет выход АП, мол. вес которого много ниже мол. веса кристаллич. полимера. Образование АП связывается с наличием аморфной фазы и примесей в $TiCl_3$. Изменение давления в пределах 450—1450 *мм* рт. ст. и т-ры 30—70° незначительно влияет на мол. вес. полимеров. Дается кинетич. интерпретация полученных результатов, рассматривается механизм процессов роста и обрыва цепей и суммируются итоги изучения кинетики процесса стереоспецифичной полимеризации I. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 59758. В. Щекин

72839. Конденсация ксиленолов в присутствии кислого катализатора. Сообщение 1. Шорыгина Н. В., Курочкина Г. И., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 1, 144—146

Технические ксиленолы (I) являются смесью изомеров, обладающих весьма различными скоростями взаимодействия с формальдегидом (II). Это приводит при поликонденсации I с II в условиях, пригодных для конденсации фенола (III), к образованию вместо более или менее гомог. смолы сильно структурированной массы типа резита, пластифицированного малоактивными изомерами, не вступившими в р-цию, что

отрицательно влияет на свойства пресс-материалов. Выравнивая скорости взаимодействия отдельных изомеров I с II, авторы получили новолачную смолу из I без добавления к нему III. Для выравнивания скоростей р-ции I было применено: а) понижение т-ры р-ции на первой стадии до 70°; б) дробный ввод катализатора; в) частичная нейтр-ция кислого катализатора перед началом обезвоживания готовой смолы. На первой стадии р-цию проводят при недостатке к-ты (pH ~ 3,5). Через час, когда активность р-ции снижается, вводят вторую порцию к-ты (pH ~ 1) (это способствует конденсации с формалином менее активных изомеров), доводят смесь до кипения и ведут конденсацию еще 1 час. По окончании р-ции в реакционную смесь вводят 40% NaOH в кол-ве, необходимом для нейтр-ции половины введенной в р-цию к-ты. Смолу сушат в вакууме до т. капл. 120—135°. Выход смолы 100% от I, скорость отвердения 50—90 сек. Ксиленольно-формальдегидные новолачные смолы могут быть использованы для замены фенольных смол в произ-ве пресс-материалов и песчано-смоляных смесей для коркового литья. С. Виноградова

72840. **Действие γ-излучения на полиэтилен. Каваи, Каваматцу, Маэда, Харада, Мотэги, Уэяма** (Kawai Rinjiro, Kawamatu Syunji, Maeda Yo, Harada Minoru, Motegi Nobuo, Ueyama Mamoru), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 7, 844—848 (японск.)

72841. **Эффект изменения окраски в случае полиакрилонитрила. Шурц** (Discoloration effects in acrylonitrile polymers. Schurz Josef), J. Polymer Sci., 1958, **28**, № 117, 438—439 (англ.)

Автор считает, что одной из р-ций, приводящих к изменению окраски полиакрилонитрила при нагревании или щел. обработке, является образование азометиновых поперечных связей. А. Праведников

72842. **Исследование полимеризации и деполимеризации поли-ε-капролактама. III. О реакциях в начальной стадии полимеризации ε-капролактама. IV. Распределение молекулярных весов в водорастворимых линейных молекулах поли-ε-капрамида. Юмото, Огата** (Studies on polymerization and depolymerization of ε-caprolactam polymer. III. On the reactions at the initial stoge of the ε-caprolactam polymerization. IV. Molecular weight distribution of the water-soluble chain molecules in poly-ε-capramide. Yumoto Hirosuke, Ogata Naoya), Makromolek. Chem., 1957, **25**, № 1—2, 71—90, 91—102 (англ.; рез. нем.)

III. При полимеризации ε-капролактама (I) при 232° с добавками 0,01—0,02 *молей* соли найлона-66, низкомолекулярного поли-ε-капрамида (степень полимеризации 9), N-ε-аминокаприл-ε-аминокапроновой к-ты, ε-аминокапроновой к-ты (II), α- или β-аланина, Na соли II, хлоргидрата II, гексаметилендиамина, его хлоргидрата, адипиновой к-ты, адипата Na, H_2SO_4 или H_2O скорость р-ции увеличивается с удалением аминогруппы от карбоксильной в молекуле катализатора. Карбоксильная или аминогруппы в отдельности не оказывают каталитич. действия. Электропроводность аминокислот (АК) в водн. или 80%-ном водн. р-ре I уменьшается с приближением амино- и карбоксильной группы в АК. Методом бумажной хроматографии показано, что р-ция АК с I происходит немедленно после растворения АК в I и скорость р-ции ω-аминокислоты или соли найлона больше, чем α-аминокислоты. Полученные результаты указывают на то, что каталитич. действие АК увеличивается с ослаблением внутримолекулярного солеобразования в амфотерном ионе, т. е. реакционная способность концевых групп в линейных полимерах I зависит от длины цепи.

IV. Изучали полимеризацию I при 235° и мол. отношении H_2O : I 83,5; 56,0, 14,6; 6,3 и 4,2. Водорастворимую фракцию разделяли хроматографией на бумаге и колориметрически определяли содержание линейных молекул и кольцевых олигомеров. С увеличением мол. отношения H_2O : I вес фракции, нерастворимой в H_2O, степень полимеризации линейных молекул и константа равновесия, рассчитанная по ур-нию Флори-Шульца при условии неизменности реакционной способности концевых групп в зависимости от длины цепи, уменьшаются, константа равновесия, рассчитанная из эксперим. данных, сохраняет среднее значение 128. Отклонение эксперим. значений констант от теории Флори-Шульца объясняется увеличением реакционной способности концевых групп с увеличением мол. веса полимера. Часть II см. РЖХим, 1956, 54679. И. Туторский

72843. **Успехи теории равновесий при полимеризации ε-капролактама. Маттес** (Fortschritte in der Theorie des Perlon-Gleichgewichtes. Matthes A.), Kolloid-Z., 1958, **158**, № 1, 62—63 (нем.)

К РЖХим, 1958, 31282.

72844. **Замечания к работе Маттеса. Вилот** (Zu einer Arbeit von A. Matthes. Wiloth Fritz), Kolloid-Z., 1958, **158**, № 1, 63 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 31282.

72845. **О кинетике и равновесии реакции достижения равновесия линейных метилполисилоксанов. Лендьел, Прекопа, Ревес, Тёрёк** (Über Kinetik und Gleichgewicht der Äquilibrierungsreaktion von linearen Methylpolysilixanen II. Lengyel B., Prekopa A., Revesz P., Török F.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **208**, № 1-2, 33—41 (нем.)

Показано, что ранее выведенное ур-ние (часть I, РЖХим, 1957, 53965) для распределения по мол. весам линейных метилполисилоксанов в процессе достижения равновесия может быть обобщено на случай любых бифункциональных исходных в-в, содержащих *D*-единицы. Из резюме авторов

72846. **Скорость образования четвертичных соединений поли-4-винилпиридина. Чжоу Люе-юн, Фьюосс** (Quaternization rate of poly-4-vinylpyridine. Chow Lu-Yung, Fuoss Raymond M.), J. Polymer Sci., 1958, **27**, № 115, 569—571 (англ.)

Выведено кинетич. ур-ние образования четвертичных соединений (ЧС) в предположении, что скорость образования ЧС данного атома N не зависит от заряда соседних атомов. Опытные данные (РЖХим, 1956, 74421) не согласуются с этим ур-нием. Данные, полученные на модельной системе 1,3-(ди-4-пиридил)-пропан, показывают, что скорость образования ЧС снижается при образовании ЧС соседних атомов N. Х. Багдасарьян

72847. **Изучение реакции полимеризации метакрилата калия. Кикути, Ямаока** (A study on the polymerization reaction of potassium methacrylate. Kikuchi Yasuo, Yamaoka Kiwamu), J. Sci. Hiroshima Univ., 1957, **A21**, № 2, 143—150 (англ.)

Метакрилат K полимеризовали в ампулах в виде водн. р-ров (0,5—1,5 *моль/л*) при исходном pH 8,2 в присутствии $(NH_4)_2S_2O_8$. Суммарная р-ция полимеризации 1-го порядка по мономеру. Скорость р-ции пропорциональна конц-ии $(NH_4)_2S_2O_8$ в исследованных пределах ($< 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*). KCl в кол-вах $< 1{,}5$ *моль/л* значительно снижает скорость р-ции при 45° и почти не влияет на нее при 55°. Суммарная энергия активации составляет 19,1 *ккал/моль* в присутствии 1,5 *моль/л* KCl и 15,6 *ккал/моль* в отсутствие минер. солей. А. Лебедев

72848. **Новые полиамфолиты — полисульфобетаины. Харт, Тиммерман** (New polyampholytes: the polysulfobetaines. Hart R., Timmerman D.), J. Polymer Sci., 1958, **28**, № 118, 638—640 (англ.)

Описан новый вид полиамфолитов сульфобетаины полимерных третичных аминов. Они получаются при взаимодействии мономерных третичных оснований, напр. 2- и 4-винилпиридина с сультонами (внутренние эфиры оксисульфоновых к-т), и последующей полимеризации мономерных сульфобетаинов или при непосредственной р-ции полимерных третичных оснований с сультонами. В 1-м случае р-ция полимеризации проводится в водн. среде в присутствии $K_2S_2O_2$ и $NaHSO_3$. Во 2-м случае применяется высококипящий инертный р-ритель, напр. циклогексанон. Полисульфобетаин поли-2-винилпиридина растворим в воде при любых значениях pH; соответствующее производное 4-винилпиридина растворимо только в присутствии нейтр. солей (напр., NaCl); растворимость не зависит от метода синтеза. Вязкость полимера является функцией pH среды. Получен также частично 4-замещ. поли-2-винилпиридин и определены его растворимость и вязкость. Н. Мотовилова

72849. К кинетике отверждения эпоксидных смол. Каннеблей (Zur Kinetik der Härtung von Epoxyd-Harzen. Kannebley Günter), Kuststoffe, 1957, 47, № 12, 693—696 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Время отверждения (час.) эпоксидной смолы, полученной конденсацией эпихлоргидрина с 2,2-*бис*-(4-оксифенил)-пропаном, с эпоксидным эквивалентом 0,52 при 115° с ангидридами различных к-т в качестве отвердителей равно: гексахлор-*бис*-циклогептендикарбоновой (I) 1,5; малеиновой (II) 4,5; фталевой (III) 5,5; тетрагидрофталевой 16,5; *цис*-циклогександикарбоновой (IV) 22. Константы скорости модельной р-ции циклогексанола с ангидридами при 60—100° и 40-кратном избытке циклогексанола для различных ангидридов близки; энергии активации (*ккал/моль*) для различных ангидридов равны: II 11,52; III 10,73, IV 10,85. Константы скорости р-ции бензиловых полуэфиров различных к-т с низкомолекулярной эпоксидной смолой различаются в 43 раза, энергии активации (*ккал/моль*) для полуэфиров различных к-т равны: I 11,70; II, 13,10; III 14,10; янтарной 16,30; IV 17,80; отношение констант скоростей 1-й и 2-й р-ций при 115° для различных ангидридов равно: II 2,85; III 4,21; IV 12,75. Скорость р-ции *н*-гексиламина (1 *моль*) с 2 молями различных эпоксидов при 30° уменьшается в ряду: эпихлоргидрин — фенилглицидиловый эфир — изобутилглицидиловый эфир. При р-ции эпоксидных соединений с аминами исчезает полоса поглощения при 10,92 μ, соответствующая эпоксидной группе. И. Туторский

72850. Синтез, свойства и полимеризация α-хлоракриламида. Иванов С. С., Котон М. М., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 139—143

Описаны синтез, свойства и полимеризация α-хлоракриламида (I). Синтез I осуществляют по схеме: $CH_2=CHCN \rightarrow CH_2ClCHClCN \rightarrow CH_2=CHClCN \rightarrow CH_2CHClCONH_2$. α,β-Дихлорпропионитрил (II) получают хлорированием 53 *г* акрилонитрила с 14 *г* пиридина (при водн. охлаждении 3 часа пропускают хлор до привеса реакционной массы на 71 *г*) с выходом 95%, т. кип. 61°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4645, d_4^{20} 1,338. I дегидрохлорированием (56 *г* II, 50 *мл* CH_3OH и 60 *г* CH_3COONa нагревают 2 часа при 65°) превышают в α-хлоракрилонитрил (III) с выходом 67%, т. кип. 87°/755 *мм*, 73°/726 *мм*, $n^{20}D$ 1,4301, d_4^{20} 1,06. I синтезируют омылением III серной к-той (25 *г* III, 56,6 *г* 85%-ной H_2SO_4 и 0,1 *г* гидрохинона выдерживают при перемешивании 2 часа при 0°, 20 час. при 25°, 12 час. при 40° и 2 часа при 60°, затем при охлаждении льдом нейтрализуют насыщ. р-ром бикарбоната натрия и экстрагируют I эфиром) с выходом 61,4%, т. пл. 94° (бзл.). I хорошо растворим в H_2O, CH_3OH, спирте, CH_3COCH_3, эфире, хуже в C_6H_6 и $C_6H_5CH_3$. Р-ры I при попадании на кожу вызывают ожоги. При длительном хранении (более месяца) I постепенно разлагается с потерей хлора и азота с удвоением мол. веса. При комнатной т-ре I бромируется в незначительной степени. При нагревании с избытком бромидброматной смеси I полностью бромируется. Действие на I конц. водн. NH_3 при комнатной т-ре сопровождается отщеплением хлора (в виде NH_4Cl) и образованием низкомолекулярного полимера. Полимеризация I в блоке и в р-ре бензола в присутствии перекиси бензоила или динитрила азоизомасляной к-ты сопровождается отщеплением азота (NH_3) и хлора (HCl) в виде NH_4Cl и образованием сшитых полимеров. Авторы предполагают, что при полимеризации в блоке и р-ре бензола происходит образование циклич. звеньев типа *А* и *Б*, которые затем превращаются в сетчатые структуры

```
CH₂—CCl—CH₂—C(CONH₂)—            —CH₂—CCl—CH₂—CCl—
     |            |         А;          |          |       Б
     CO———————————NH                    CO—NH—CO
```

В водн. р-рах с H_2O_2 и с $K_2S_2O_8$ полимеризация I происходит с замещением хлора гидроксилом воды и частичным омылением амидной группы. Нагревание таких водорастворимых полимеров выше 200° приводит к отщеплению воды и образованию сшитых полимеров. С. Виноградова

72851. Синтез и исследование арилалифатических полиамидов. Лосев И. П., Федотова О. Я., Аскаров М. А., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 25, 74—85

Изучена конденсация *о*-толуидина и его N-алкилзамещ. производных с формальдегидом (I) в кислой среде с образованием соответствующих диаминодиарилметанов. N-алкило-*о*-толуидины были получены, в свою очередь, взаимодействием соответствующих бромистых алкилов с избытком *о*-толуидина и имели следующие характеристики: N-пропил-*о*-толуидин, т. кип. 229°, $n^{20}D$ 1,5379; d_4^{20} 0,931; N-бутил-*о*-толуидин, т. кип. 257—258°, $n^{20}D$ 1,5308, d_4^{20} 0,923, N-(2-метилбутил)-*о*-толуидин, т. кип. 245—247°, $n^{20}D$ 1,5268; d_4^{20} 0,911; N-гексил-*о*-толуидин, т. кип. 159°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5229, d_4^{20} 0,918; N-1-метилгептил-*о*-толуидин, т. кип. 164°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5139, d_4^{20} 0,903. К 155 *г* моноэтил-*о*-толуидина, 90 *мл* 36%-ной HCl и 200 *мл* воды при перемешивании при 13—15° приливалось 40 *мл* 37%-ного I. Смесь нагревалась 4 часа при 50°, отфильтровывалась и обрабатывалась 10%-ным NaOH до выпадения кристаллов N,N′-диэтил-4,4-диамино-3,3-диметилдифенилметана, выход 96%, т. пл. 93° (из CH_3OH). Аналогичным образом были получены 4,4′-диамино-3,3′-диметилдифенилметан, выход 85%, т. пл. 156° (из CH_3OH); N,N′-дипропил-, выход 82%, т. пл. 54° (из CH_3OH); N,N′-дибутил-, выход 83%, т. пл. 62° (из CH_3OH); N,N′-ди-(метилбутил)-, выход 79%, т. кип. 248°/2 *мм*; N,N′-дигексил-, выход 80%, т. кип. 304°/5 *мм*; N,N′-ди-1-метилгептил, выход 81%, т. кип. 318°/4 *мм*. При поликонденсации вышеперечисленных ароматич. диаминов с адипиновой к-той при т-рах от 140° до 260° получены впервые полиамиды с т. пл. от 40 до 326° и мол. в. от 3000 до 15 000 (определения производились вискозиметрич. химич. методом и методом светорассеяния). Установлено, что алкильные радикалы, имеющие нечетное число атомов C в радикале, снижают т-ру плавления диамина больше, чем алкильные радикалы, имеющие четное число атомов C. С. Якушкина

72852. О влиянии N-алкилирования на некоторые свойства полиамидов. Клебанский А. Л., Вилесова М. С., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 5, 659—660

Изучено влияние N-алкилирования на свойства полиамидов (ПА), полученных поликонденсацией адипиновой к-ты (I) и ряда моно- и диалкилпроизводных

гексаметилендиамина (II). На примере N-изопропилзамещ. ПА показано, что увеличение степени замещения (от 25 до 75%) улучшает растворимость в органич. р-рителях и снижает т-ру плавления ПА. Отсутствие хрупкости и появление эластичности при обычной т-ре наблюдается у ПА, начиная с 75% замещения. ПА на основе монозамещ. II обладают лучшей растворимостью, пониженной т-рой плавления (74° и 185° соответственно), меньшей хрупкостью и большей эластичностью при обычной т-ре по сравнению с ПА той же степени замещения на основе N,N′-диалкилзамещ. II, что объясняется авторами различным расположением заместителей в цепи. Сравнительное влияние строения замещающего радикала на свойства ПА изучено на примерах, полученных на основе N,N′-диалкилпроизводных II и I; N-*н*-пропилзамещ. ПА (III), N-изопропилзамещ. ПА (IV), N-*н*-бутилзамещ. ПА (V) и N-бутил-2-замещ. ПА (VI). Ниже приведены полученные данные (перечисляются ПА, мол. вес по концевым группам, характеристич., вязкость, растворимость в бензоле, свойства): III, 3000, 0,666, растворим, бальзамообразный; IV, 2400, 0,060, нерастворим, воскообразный; V, 3600, 0,088, растворим, бальзамообразный; VI, 2800, 0,050, нерастворим, воскообразный,— из которых видно, что ПА с заместителями разветвленной структуры воскообразны и нерастворимы в бензоле, в отличие от ПА с нормальной структурой, что согласуется с аналогичными данными, известными для полиакрилатов. Для удлинения цепей N-алкилированных ПА проведена их обработка 1,4-толуилендиизоцианатом (VII), которая приводит к образованию по концевым группам карбамидных связей по р-ции: ~NHR + OCN—R′—NCO + NHR ~ → ~NROCNH—R′—NHCONR~. Эта р-ция при 120—130° протекает в течение нескольких минут и приводит к увеличению уд. вязкости полимера в 2,5—3 раза, причем ПА с разветвленными заместителями образуют твердые, хрупкие продукты, а ПА с нормальными заместителями — эластичные. Вторичная обработка «удлиненных» таким образом ПА избытком VII (10—12 вес.%) при длительном нагревании приводит к образованию неплавких и нерастворимых ПА, имеющих пространственную структуру.

Е. Кронгауз

72853. **О синтезе полигексила. Часть 1. Изучение нитрования полистирола. Сайто, Иидзима** (Saito Susumu, Iijima Masaaki), Нихон-сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 2, 106—112 (японск.; рез. англ.)

С целью синтеза ионообменной смолы для избирательного отделения ионов K типа «полигексила» изучено нитрование полистирола (I) (образец со степенью полимеризации ~ 10^4). В оптимальных условиях к 200 *мл* HNO_3 (*d* 1,51) при т-ре не выше 2—3° добавляют 10 *г* I (измельчение 120 меш), перемешивают 15 мин., оставляют на 6 час. при комнатной т-ре и выливают в воду, получают *п*-нитрополистирол (II), положение нитрогруппы подтверждено сравнением ИК-спектра II с ИК-спектрами *о*-, *м*- и *п*-нитротолуола и окислением II посредством MnO_2 с образованием пара-нитробензойной к-ты.

Л. Яновская

72854. **О синтезе и полимеризации глицидилуретанов. Берлин А. А., Добагова А. К.**, Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 808—809

Описан синтез глицидилуретанов (I) взаимодействием изоционатов (II) с глицидолом (III) по р-ции: $R(NCO)_n + n\text{-}HOCH_2CHCH_2O \rightarrow R(NHCOOCH_2CHCH_2O)_n$. Для получения I 1 моль соответствующего II смешивается с 2 молями III при исключении влаги. Р-ция протекает с выделением тепла при непрерывном охлаждении водой (30°). I — кристаллич. в-ва, хорошо растворимы в ацетоне, ограничено в бутилацетате, при нагревании — в ароматич. углеводородах. Гексаметилендиглицидилуретан, т. пл. 68—69°, эпоксидный эквивалент 30,1. Технич. толуилендиизоционат дает два глицидилуретана, соответствующие 2,4- и 2,6-изомерам с т. пл. 78 и 122° и эпоксидным эквивалентом 29,92. Исследована полимеризация в расплаве. Установлено, что образование неплавких и нерастворимых 3-мерных полимеров I не требует катализаторов и протекает почти без изменения объема. Добавка к I многоатомных спиртов 2,2-дифенилопропана, себациловой к-ты ускоряет полимеризацию, но приводит к плавким полимерам. С бензидином образуются неплавкие хрупкие сополимеры. Полимеры I имеют высокую адгезию к стеклу и металлам, достаточно тверды, эластичны и устойчивы к бензину и маслам.

А. Берлин

72855. **Винилиденцианид. IX. Реакция поливинилиденцианида с соединениями, содержащими простой активный водородный атом. Уэстфал** (Vinylidene cyanide. IX. Reaction of polyvinylidene cyanide with compounds containing a single active hydrogen atom. Westfahl J. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 4, 871—874 (англ.)

Основываясь на структурной аналогии винилиденцианида (I) с акрилонитрилом, исследована р-ция взаимодействия низкомолекулярного полимера I с соединениями, содержащими простой активный водородный атом (A—H), катализируемая основаниями и приводящая к образованию продуктов, имеющих общую структуру $A—CH_2CH(CN)_2$. Необходимость применения вместо I его полимера вызвана большой склонностью I к полимеризации, катализируемой даже таким слабым основанием, как вода. Полимер, полученный полимеризацией I с применением этанола в качестве инициатора, имел структуру $C_2H_5O—[—CH_2C(CN)_2—]_6—H$ (II), а с применением 2-хлорэтанола в качестве инициатора — структуру $CH_2Cl-CH_2O—[—CH_2C(CN)_2—]_2—H$, (III), II, III и высокомолекулярный полимер являются источниками $CH_2C(CN)_2$-групп в р-ции с соединениями с активным водородом, катализируемой основаниями, хотя выход продуктов р-ции с высокомолекулярным полимером был значительно ниже, чем с II и III. 1,1,3,3-тетрацианпропан (IV) также является источником $CH_2C(CN)_2$-групп в этой р-ции. В качестве A—H были использованы: 2-нитропропан (V), диэтилэтилмалонат (VI), этилмалонат (VII), додецилмеркаптан (VIII) и бензилмеркаптан (IX); в качестве катализаторов р-ции — пиперидин (X), алкоголят натрия (XI), пиридин (XII). Взаимодействием II с перечисленными выше A—H получены α-циано-γ-метил-γ-нитровалеронитрил (XIII), α-циано-γ,γ-дикарбэтоксикапронитрил (XIV), α-циано-γ,γ-дикарбэтоксибутиронитрил (XV), α-циано-β-додецилмеркаптопропионитрил (XVI) и α-циано-β-бензилмеркаптопропионитрил (XVII). Приведены продукт р-ции, A—H, основание, выход в %, т. пл. °C: XIII, V, X, 55,6, 82—83; XIV, VI, XI, 66,8, 55,5—56,5; XV, VII, XII, 139, жидкость; XVI, VIII, XII, 74,2, 40,5—41,5; XVII, IX, XII, 56,0, 47,5—48,5. Структуры, приписанные полученным соединениям, основаны на изучении к-т, полученных при гидролизе продуктов р-ции. Гидролиз XIII протекал анормально в отличие от гидролиза других продуктов. Предложен механизм этой р-ции. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 44449.

Е. Кронгауз

72856. **О совместном гидролизе моно- и трифункциональных алкил(арил)-хлорсиланов. Андрианов К. А., Левшук М. Я., Голубцов С. А., Красовская Т. А.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 333—336

Установлено, что при совместном гидролизе фенил-

(I) и хлорфенилтрихлорсилана (II) с триэтилхлорсиланом (III) при т-ре ниже 20° не образуется продукт совместного гидролиза (ПСГ), а получается смесь гексаэтилдисилоксана (IV) и смолообразного полифенилсилоксана, вероятно, вследствие разницы в скорости гидролиза и конденсации соединений с различной функциональностью. Повышение т-ры приводит к возникновению ПСГ. Лучший выход ПСГ из I и III (80%) получается при 60°, из II и III (85%) при 80°. При гидролизе смеси III и I горячей водой (мол. соотношение 3 : 1) образуется продукт, который отделяется от HCl-к-ты, промывается, высушивается, нагревается до 200° (1 час) и разгоняется при 2 *мм*. Фракция 80—100° представляет IV; фракция 110—250° — ПСГ. Остаток состоит из жидкого высокомолекулярного продукта неполного согидролиза.

О. Охрименко

72857. Конденсация бисуретанов и образование новых полимеров. Лаксо, Рейнолдс (Condensation of bisurethans and the formation of new polymers. Laakso Thomas M., Reynolds Delbert D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5717—5720 (англ.)

Изучена конденсация бисуретанов (I) типа $C_2H_5OCONH(CH_2)_nNHCOOC_2H_5$ (n = 2, 3, 4, 6 и 10) при повышенной т-ре в присутствии щел. катализаторов, которая приводит к образованию полимеров, содержащих уретановые группы: $C_2H_5OCONH(CH_2)_nNH—COOC_2H_5 \rightarrow [HN(CH_2)_nNH—CONH(CH_2)_nNHCO—]_x + (C_2H_5)_2CO_3$. Конденсацию I проводили при т-ре бани 230—250° в токе азота. После расплавления I добавляли катализатор $Ti(OC_4H_9)_4$. Аналогичные результаты получены при применении в качестве катализатора CH_3ONa и др. Приведены выходы и характеристики полученных I общей ф-лы $C_2H_5OCONR(CH_2)_nNRCOOC_2H_5$ (перечисляются R, n, выход в %, т. пл. в °C): H, 2, 61,4, 110; H, 3, 75, 43; H, 4, 95, 93; H, 6, 70, 84; H, 10, 95, 91; CH_3, 6, 61, т. кип. 138—141/0,3 *мм*. Предполагается, что образование нерастворимого продукта объясняется образованием изоциановых групп $C_2H_5OCONH(CH_2)_nNHCOOC_2H_5 \rightarrow C_2H_5OCONH(CH_2)_nN{=}C{=}O + C_2H_5OH$, которые, реагируя с линейными полиуретанами, образуют структуры типа:

```
[—NH—CO       ]   [      (CH2)n—  ]       [      (CH2)n—  ]    [ CO—NH—  ]
       |          [       |       ]       [       |       ]    [ |       ]
       NH        —[ CO—N—CO       ]  —R—  [ CO—N—CO       ]   —[ NH      ]
       |          [ |      |      ]       [ |      |      ]    [ |       ]
      (CH2)n— ]y  [—N—CO—N—       ]x/2    [—N—CO—N—       ]x/2 [—(CH2)n  ]y
```

где x и y равны мол. кол-вам выделившихся C_2H_5OH и $(C_2H_5)_2CO_3$ соответственно.

Е. Кронгауз

72858. Окисление хлористой кислотой кукурузного крахмала, окисленного периодатом. Хофрейтер, Вольф, Мелтреттер (Chlorous acid oxidation of periodate oxidized cornstarch. Hofreiter B. T., Wolff I. A., Mehltretter C. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6457—6460 (англ.)

«Дикарбоксилкрахмалы», получающиеся при избирательном окислении альдегидных групп (АГ) в окисленных йодной к-той крахмалах (ОК), являются полиэлектролитами, представляющими теоретич. и практич. интерес. Изучены оптимальные условия окисления $NaClO_2$ (I), дающие 100%-ное превращение альдегидных групп в COOH-группы. Окислением необезжиренного кукурузного крахмала $NaJO_4$ (0°, 24 часа) получены препараты, содержавшие 5—100% теоретически возможных АГ. Взвесь ОК обрабатывали 4 молями I на одну АГ (25 ± 1°, 1 *M* р-р I в 0,5 *M* CH_3COOH). Окраска смеси из желтой переходила в красную. Затем через р-р пропускали ток N_2 для вытеснения ClO_2 и окисленные продукты осаждали выливанием в 2 объема этанола. Для очистки более глубоко окисленные препараты переосаждали. При содержании до 20% COOH ОК сохраняли свою зернистую структуру и способность давать вязкие водн. дисперсии.

Е. Каверзнева

72859. Сшивание желатины с помощью водорастворимого карбодиимида. Шихан, Главка (The cross-linking of gelatin using a water-soluble carbodiimide. Sheehan John C., Hlavka Joseph J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4528—4529 (англ.)

Показано, что обработка водн. р-ра желатины (I) водорастворимыми карбодиимидами вызывает быстрое образование геля, вероятно, вследствие сшивания молекул I в результате возникновения новых амидных связей за счет концевых амино- и карбоксильных групп главных и боковых цепей. Наиболее подходящими в отношении доступности и физ. свойств являются: 1-этил-3-(2-морфолинил-(4)-этил)-карбодиимид (II) и 1-этил-3-(2-морфолинил-(4-этил)-карбодиимид-метил-n-толуолсульфонат (III). Синтезы II и III осуществлены взаимодействием N-(2-аминоэтил)-морфолина с этилизотиоцианатом. Образующаяся кристаллич. 1-этил-3-(2-морфолинил-(4)-этил)-тиомочевина (выход 84%, т. пл. 94—96°) растворяется в сухом ацетоне и перемешивается с окисью ртути при 20°. Ацетон удаляется и осадок карбодиимида II очищается перегонкой при 80°/0,05 *мм*; выход II 76%. Смесь метил-n-толуолсульфоната и II нагревается на водяной бане и растирается с бензолом; кристаллизуется III, выход 90%, т. пл. 91—93° (ацетон-бал.). Предыдущую работу см. РЖХим, 1957, 8230.

О. Охрименко

72860. Положение и распределение заместителей в очищенной оксиэтилцеллюлозе. Браунелл, Первес (The location and distribution of substituents in a purified hydroxyethyl cellulose. Brownell H. H., Purves C. B.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 7, 677—688 (англ.)

В гидролизате технич. оксиэтилцеллюлозы (I) обнаружены (хроматография на бумаге, аммиачный р-р азотнокислого серебра) полиэтиленгликоли (II), вероятно, физически адсорбированные на I. После многократного переосаждения из водно-ацетоновых смесей I удалось освободить от II; при этом кажущееся мол. замещение (МЗ), определенное по кол-ву связанного гликоля, снизилось от 1,56 до 1,33. Отношение МЗ в очищ. продукте к кол-ву замещ. OH-групп в глюкозных остатках (0,85) дает среднюю длину полиоксиэтиленовой цепочки заместителей (1,6). Очищ. I подвергалась гидролизу 4%-ной HCl 14 час. при 100°. Нейтрализованный (на ионообменной смоле) гидролизат содержит (длительная хроматография на бумаге W № 1,4, проявитель — насыщ. водой бутанол-1, распылитель — фталевокислый анилин) глюкозу и семь производных; три изомера монооксиэтилглюкозы, три диоксиэтилглюкозы и 2,3,6-триоксиэтилглюкозу. Все производные идентифицированы при помощи синтетич. продуктов, полученных из метил-4,6-бензилиден-глюкозида, 1,2-, 5,6-диизопропилиден- и 1,2,3,5-диметиленглюкофуранозы. Метил-2,3-диоксиэтил-4,6-бензилиден-β-глюкопиранозид (т. пл. 98—100°, и 119—121°) и 1,2-монометиленглюкофураноза (т. пл. 146°) получены впервые. Синтез I из алкалицеллюлозы и окиси этилена протекает почти гомогенно, причем первичные гидроксильные группы наиболее реакционноспособны, вторичные у $C_{(3)}$ — наименее.

З. Зосин

72861. О включенных соединениях. XI. Закономерности образования аддуктов циклодекстринов. Крамер, Хенглейн (Über Einschlußverbindungen. XI. Gesetzmässigkeiten bei der Bildung von Addukten der Cyclodextrine. Cramer Friedrich, Henglein Friedrich Martin), Chem. Ber., 1957, 90, № 11, 2561—2571 (нем.)

Описано получение циклодекстринов с включенными органич. молекулами. К водн. р-ру декстрина (Д) добавляли второй компонент, иногда в водн. или эфирном р-ре, периодически встряхивали 5—8 дней, промывали водой, ацетоном и эфиром. Содержание Д определяли поляриметрически, содержание «гостя» по гетероатому или по элементарному анализу на С. Получены соединения, содержащие включенные галоидпроизводные, фенолы, галоиды, ароматич. конденсированные системы, жирные к-ты и др., всего 54 в-ва. Сделаны следующие выводы. 1. Соединения образуются с постоянными молекулярными соотношениями. 2. Решающее значение для способности к образованию включения имеют размеры включаемой молекулы. 3. Результаты полностью соответствуют современным представлениям об упаковке органич. молекул и об их ван-дер-ваальсовых радиусах. 4. В отдельных случаях существует «химическое сродство» между включающим пространством и «гостем», что выражается в цельночисленном молярном соотношении их. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 41123.

Е. Каверзнева

72862. **О включенных соединениях. XII. Соединения α-циклодекстрина с газами. Крамер, Хенглейн** (Über Einschlußverbindungen. XII. Verbindungen von α-Cyclodextrin mit Gasen. Cramer Friedrich, Henglein Friedrich Martin), Chem. Ber., 1957, **90**, № 11, 2572—2575 (нем.)

Получены кристаллич. соединения включения α-циклодекстрина с 10 газами (Cl_2, Kr, X, O_2, CO_2, C_2H_4, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}). N_2 и Ar не дают аддуктов. β-Циклодекстрин имеет слишком широкий диаметр пустот (~ 8 A) для образования аддуктов. В автоклаве на 200 *мл* в течение 5—8 дней выдерживали под давлением соответствующего газа (от 7 до 120 *ата*) при 20° 100 *мл* 12%-ного декстрина. После открытия автоклава кристаллич. продукт быстро отфильтрован, промыт и высушен при нормальном давлении над $CaCl_2$. Аддукт циклодекстрина с Cl_2 выпадает при простом пропускании хлора в р-р декстрина, особенно полно при снижении т-ры до +2°. Полученные соединения вполне устойчивы при нормальных условиях. При растворении кристаллов в воде выделяется газ, что можно наблюдать под микроскопом, а иногда и простым глазом.

Е. Каверзнева

72863. **О включенных соединениях. XIII. Разделение и выделение циклодекстринов. Крамер, Хенглейн** (Über Einschlußverbindungen. XIII. Die Trennung und Isolierung der Cyclodextrine. Cramer Friedrich, Henglein Friedrich-Martin), Chem. Ber., 1958, **91**, № 2, 308—310 (нем.)

Разработан метод разделения α-, β- и γ-циклодекстринов (Ц), основанный на образовании включенных соединений, осаждающихся из р-ра. Гидролиз крахмала: 3 *л* 3%-ного р-ра крахмала нагревают ⩾1 часа в автоклаве при 125—130°; после охлаждения прибавляют 150 *мл* ферментного р-ра из культуры *Bac. macerans* (Schwimmer S., Garibaldi J. A., Cereal. Chem., 1952, 29, 108); через 10 дней образование циклодекстринов достигает максимума. Осаждение α-, β- и γ-Ц: упаренный в вакууме до 700 *мл* р-р Ц встряхивают 48 час. с избытком смеси тетрахлорэтилена и тетрахлорэтана (1 : 1); осадок соединения с тетрахлорэтаном отделяют на центрифуге и сушат в эксикаторе, выход 28,4 *г*, а затем растворяют в 500 *мл*, разлагают пропусканием пара (1 час) и доводят конц-ию Ц до 4%; среднее $[\alpha]^{20}D$ +150°. Получение β-Ц (I): полученный р-р взбалтывают 48 час. с избытком *n*-цимола (II); выпадает аддукт II и I и с примесью γ-Ц (III). Удаляют II паром, разбавляют до 1%-ной конц-ии Ц и встряхивают 48 час. с C_6H_5F. Аддукт I с C_6H_5F (13,4 *г*) после разложения паром перекристаллизовывают из 10%-ного р-ра в воде, получают 11 *г* чистого I, $[\alpha]^{20}D$ +160°. Из фильтрата от II удаляют C_6H_5F паром, сгущают в вакууме до конц-ии 10% (α*D* +15°) и наслаивают насыщ. р-ром антрацена в эфире; через 6 дней получают 1,4 *г* аддукта III с антраценом, который разлагают 200 *мл* горячей воды, антрацен отсаливают, остатки извлекают эфиром, водн. р-р сгущают и прибавлением CH_3OH вызывают кристаллизацию 0,9 *г* III, $[\alpha]^{20}D$ +168°. Из р-ра после отделения I и III в виде аддукта, выделяют после удаления II паром и взбалтывания р-ра с циклогексаном (IV) α-Ц (V) в виде аддукта с IV. После кристаллизации из 30%-ного водн. р-ра получают 10,5 *г* V, $[\alpha]^{20}D$ +145°. Колич. соотношения смеси, дающие хорошее разделение, следующие: V < 73%; I > III; III < 20%.

Е. Каверзнева

72864. **Уроновые кислоты в желатине. Вене, Пурадье, Ландуччи** (Sur les acides uroniques présents dans les gélatines. Venet A. M., Pouradier J., Landucci J. M.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1325—1329 (франц.)

Для решения вопроса, являются ли уроновые к-ты (УК) примесями или они входят в состав молекулы желатины, было исследовано содержание их в желатинах различного происхождения (кость, кожа теленка и свиньи) при различной продолжительности взаимодействия с реактивом на УК, в процессе гидролиза 3 н. HCl при 100°, после промывки желатины водой и после ее окисления. Колич. определения УК проводили колориметрич. методом с нафторезорцином. Интенсивность поглощения была определена при 575 и 530 *мμ* и доля окраски, вызванная УК, вычислена из двух ур-ний с двумя неизвестными: $D_{530} = {}^{1}/_{0,95}\ d_a + {}^{1}/_{1,40}\ d_{ук}$ и $D_{575} = d_a + d_{ук}$, где d_a и $d_{ук}$ обозначают максимумы поглощения для альдоз и УК. Изучение кинетики образования окраски показало, что в желатинах имеются как свободные, так и связанные УК (может быть из хондроитинсульфатов или полиуронидов), а также нейтр. углеводы, способные превращаться в УК при осторожном окислении.

Е. Каверзнева

72865. **О нитровании целлюлозы хлористым нитрилом. Урбанский, Семашко** (On nitration of cellulose with nitryl chloride. Urbański T., Siemaszko A.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 12, 1145—1147, XCIV (англ.; рез. русск.)

Исследовано нитрующее действие NO_2Cl на целлюлозу в газовой фазе, в воде и следующих растворителях: $CHCl_3$, CCl_4 и CS_2. При нитровании в газовой фазе получена не содержащая хлора нитроцеллюлоза (НЦ) с содержанием 12,2% N, обладающая повышенной хим. стойкостью по сравнению с НЦ, полученной нитрованием смесью азотной и серной к-т. В жидких средах получена НЦ меньшей стойкости с 9,5—10% N.

Н. Леншина

72866. **О реакциях лигнина при сульфатной варке. Введение серы в лигнин. Йирер, Альфредссон** (Über die Reaktionen des Lignins bei der Sulfatkochung. Der Einbau des Schwefels in das Lignin. Gierer Josef, Alfredsson Bo), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 9, 1516—1529 (нем.)

Изучалась р-ция сульфидирования лигнина при использовании препаратов выделенного лигнина, тонкоизмельченных древесных опилок, а также модельных соединений типов: *n*-оксибензилового спирта (I), бензилалкилового эфира (II) и дибензилового эфира. Показано, что вышеприведенные модельные в-ва легко реагируют с р-рами сульфгидрата натрия при 100°, давая соответствующие сульфиды, если только нет стерич. препятствий для этой р-ции (наличие заместителя в β-положении боковой цепи). Найдено, что

соединения типов I и II реагируют с этилмеркаптаном с образованием *п*-оксибензилэтилсульфидов. Установлено, что в тиолигнинах основная часть серы присутствует в фракции, неустойчивой к действию кислотной смеси $HJ + HCl + H_3PO_2$, и предположено, что эта фракция имеет бензилсульфидную структуру.

Т. Макарова

См. также разделы: *Синтетические полимеры. Пласт. массы; Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия; Каучук натуральный и синтетический. Резина; Искусственные и синтетические волокна; Целюлова и ее производные. Бумага* и *Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки* **и рефераты:** Физ. св-ва высокополимеров 69871, 70274, 70277. Кинетика и механизм поликонденсации 70747

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

S

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор *Р. М. Денисова*

Подписано к печати 10/X 1958 г. Тираж 4275 (в т. ч. 700 экз. отд. отт.) Формат бумаги $84\times108^{1}/_{16}$
Зак. 904 Печ. л. 51,66 Бум. л. $15^{3}/_{4}$ Уч. изд. л. 94,7

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

868
Research
2

71519
усики каб-

ё кабусики
788, 71789,
799, 7180
1

усики каб-

ё кабусики

кабусики

усики каб-

кабусики

6

ё кабусики
368